

Über „Bis(cyclooctadien)kobaltalkyle“
bzw. „Bis(cyclooctadien)kobalthydrid“

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der
Ruhr-Universität Bochum

von
Charles Grard
Rueil-Malmaison/Frankreich

1967

Über „Bis(cyclooctadien)kobaltalkyle“
bzw. „Bis(cyclooctadien)kobalthydrid“

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der
Ruhr-Universität Bochum

von
Charles Grard
Rueil-Malmaison/Frankreich

1967



Referent: Prof. Dr. G. Wilke
Korreferent: Prof. Dr. H. Musso
Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 1967

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. G. Wilke im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Günther Wilke danke ich herzlich für die Einführung in das Arbeitsgebiet, für wertvolle Anregungen und seine mir stets gewährte freundliche Unterstützung.

Dem Direktor des Instituts,

Herrn Professor Dr.phil., Dr.rer.nat.e.h., Dr.rer.nat.h.c.,

Dr.rer.nat.h.c. Karl Z i e g l e r

danke ich für die großzügige Förderung meiner Arbeit.

Herrn Professor Dr. H. Musso danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Herrn Professor Dr. R. Paul, Leiter der Forschung der Firma Rhône-Poulenc möchte ich für seine freundliche Unterstützung herzlich Dank sagen.

Herrn Dr. P. Heimbach danke ich sehr herzlich für seine freundschaftliche Unterstützung und viele fördernde Diskussionen.

Für die Aufnahme und Interpretation der Massen- und Infrarotspektren sowie für die gaschromatographischen Analysen danke ich den Herren Dr. D. Henneberg, Dr. E.G. Hoffmann, Dr. G. Schomburg und ihren Mitarbeitern.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546619_0053

Meiner lieben Ehefrau

Meinen lieben Töchtern

Allgemeiner Teil

1.	Einleitung	1
2.	Bis[cyclooctadien-(1,5)]nickel(0)	2
3.	Elektronenkonfiguration von nullwertigem Nickel und Kobalt	4
4.	Darstellung eines dem Bis[cyclooctadien-(1,5)]-nickel(0) analogen Kobaltkomplexes	5
5.	Identifizierungsversuche	6
6.	Darstellung von "Bis(cyclooctadien)kobalt-alkylen"	10
7.	Versuche zur Charakterisierung der "Bis(cyclooctadien)-kobaltalkyle"	14
8.	Darstellung von "Bis(cyclooctadien)kobalthydrid"	15
9.	Umsetzungen von "Bis(cyclooctadien)kobalt-alkylen bzw. -hydrid" mit Elektronendonatoren	17
9.1	Einwirkung von Kohlenoxyd bei -80°C	18
9.2	Einwirkung von Kohlenoxyd bei -40°C	18
9.3	Einwirkung von Triphenylphosphin	23
10.	Aufbau der Bis(cyclooctadien)kobaltkomplexe	25
10.1	"Bis(cyclooctadien)kobalthydrid"	26
10.2	"Bis(cyclooctadien)kobaltalkyle"	31
10.3	Struktur der Komplexe mit verschiedenartigen Liganden	32
11.	Tautomerie oder unabhängige Isomerie?	35
12.	Untersuchung des Reaktionsverlaufes einiger Umsetzungen	38
12.1	Thermische Zersetzung	38

	<u>Seite</u>
12.2 Umsetzung mit Acetylaceton bzw. Essigsäure	40
12.3 Einwirkung von Neutralliganden	41
13. Hydrierungsreaktionen	41
13.1 Hydrierung des "Bis(cyclooctadien)kobalt-hydrids"	42
13.2 Hydrierung der "Bis(cyclooctadien)kobalt-alkyle"	46
14. Deuterierungsversuche	47
15. Physikalische Untersuchungen	55
15.1 ESR-Spektren	55
15.2 NMR-Spektren	55
15.3 IR-Spektren	55
15.4 Massenspektren	60
Zusammenfassung	64

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Arbeitsmethode und Analysenverfahren	66
1.1 Abkürzungen	66
1.2 Allgemeine Hinweise	66
1.3 Analysenverfahren	67
1.3.1 Bestimmung des Co-Gehaltes	67
1.3.2 Molekulargewichtsbestimmungen	67
1.3.3 Protonolyse	68
1.3.4 Hydrierungen bzw. Deuterierungen	68
1.3.5 Thermische Zersetzungen	69
2. "Bis(cyclooctadien)kobaltalkyle" bzw. -"hydrid"	69
2.1 Darstellung	69
2.2 Identifizierungsversuche	72

	<u>Seite</u>
3. Reaktionen des "Bis(cyclooctadien)kobalt- äthyls" I	75
3.1 Umsetzung mit Acetylaceton	75
3.2 Umsetzung mit Essigsäure	76
4. Oxydation	76
4.1 Oxydation des "Bis(cyclooctadien)kobalt- äthyls" I	76
4.2 Oxydation des "Bis(cyclooctadien)kobalt- hydrids" VII	77
5. Anlagerung von Olefinen an das "Bis(cyclooctadien)kobalthydrid" VII	78
5.1 Einfache Olefine	78
5.2 Erfolglose Anlagerungsversuche	80
5.3 Umsetzung mit Diazomethan	81
6. Umsetzungen mit Kohlenoxyd	81
6.1 Darstellung von Cyclooctadien-cyclooctenyl- kobaltmonocarbonyl VIII	81
6.1.1 Hydrierungsversuche	82
6.1.2 Hydrierungsversuche mit Raney-Nickel	82
6.2 Darstellung von Cyclooctenylkobalttricarbonyl IX	82
6.2.1 Aus dem "Bis(Cyclooctadien)kobaltäthyl" I in Lösung	82
6.2.2 Aus dem "Bis(cyclooctadien)kobaltpropyl" II in festem Zustand	83
6.2.3 Aus dem "Bis(cyclooctadien)kobalthydrid" VII	83
6.2.4 Eintopfverfahren	84
6.2.5 Aus dem Tetracarbonylkobalthydrid	84
6.3 Umsetzung von Cyclooctenylkobalttricarbonyl IX mit Triphenylphosphin	85
7. Darstellung von Tris(triphenylphosphin)cyclooctenyl- kobalt XI	85

8.	Thermolyse und Protonolyse von (Cyclooctadien-(1,5)(cyclooctenyl)kobaltmonocarbonyl VIII, Cyclooctenylkobalttricarbonyl IX und Tris(triphenylphosphin)cyclooctenylkobalt XI.	86
9.	Thermolyse von "Bis(cyclooctadien)kobalt-äthyl" I bzw. -"hydrid" VII in Gegenwart von Triphenylphosphin	87
10.	Hydrierungs- und Deuterierungsversuche	88
	Literaturverzeichnis	92

1. Einleitung

Im Jahre 1956 gelang es G. WILKE ¹⁾ erstmals mit Hilfe von typischen Zieglerkatalysatoren ²⁾ auf der Basis von Titan- bzw. Chromverbindungen Butadien in ein cyclisches Trimeres, das Cyclo-dodecatrien-(1,5,9) umzusetzen. Später lernte man diese Cyclo-trimerisation des Butadiens auch mit Olefinkomplexen des nullwertigen Nickels zu katalysieren, die durch eine neu eingeführte Darstellungsmethode ³⁾ besonders leicht zugänglich geworden waren. Im Zuge dieser Methode wird zum Beispiel das in organischen Solventien lösliche Nickelacetylacetonat in Gegenwart von Komplexpartnern wie Cyclooctadien-(1,5) mit Aluminiumalkylen reduziert und man erhält als definierten Komplex des nullwertigen Nickels, das Bis[cyclooctadien-(1,5)]nickel(0).

Durch Zusatz geeigneter Liganden (Phosphine, Phosphite) läßt sich die an Nickelatomen allein ablaufende Cyclotrimerisation des Butadiens in eine Cyclodimerisation zu cis,cis-Cyclooctadien-(1,5) umlenken ⁴⁾. Wird dem gleichen Katalysator neben Butadien auch Äthylen angeboten, so vermag er je zwei Moleküle Butadien und ein Molekül Äthylen in einer Mischcyclooligomerisation zum cis,trans-Cyclodecadien-(1,5) zu verknüpfen ⁵⁾. Im Rahmen der Untersuchungen über die katalytische Aktivität der Komplexe des nullwertigen Nickels wurden eingehend auch die Eigenschaften der definierten Verbindungen studiert. Aus diesen Arbeiten ging u.a. eine Reihe neuer, eindeutig charakterisierter Nickelverbindungen hervor, die man folgendermaßen klassifizieren kann:

1. Reine Olefinkomplexe: z.B. Bis[cyclooctadien-(1,5)]nickel(0), trans,trans,trans-Cyclododecatrien-(1,5,9)-nickel(0) ⁶⁾
2. Reine Phosphin- bzw. Phosphitkomplexe: z.B. Tetrakis[triphenylphosphin]nickel(0), Tetrakis[triphenylphosphit]nickel(0) ⁴⁾
3. Gemischte Komplextypen: z.B. Bis(triphenylphosphin)nickel-

äthylen ⁸⁾

4. Reine π -Allylverbindungen: z.B. Bis(π -allyl)nickel ⁹⁾,
Bis(π -crotyl)nickel, Bis(π -cyclooctenyl)nickel ¹⁰⁾

5. Reine π -Alkylverbindungen: Bis(trityl)nickel ¹¹⁾, Bis(mesityl)nickel ¹²⁾.

Die hohe katalytische Aktivität der Verbindungen des nullwertigen Nickels hat dazu geführt, daß die Untersuchung von Komplexen anderer Metalle ein wenig in den Hintergrund trat. G. WILKE und K. TANAKA ¹³⁾ war es allerdings bereits gelungen, eine dem Bis(π -allyl)nickel analoge Kobaltverbindung und zwar ein Tris(π -allyl)kobalt sowie einige Derivate davon darzustellen und zu charakterisieren. Diese Arbeit lieferte außerdem erste Anhaltspunkte zur Klärung des stereospezifischen Ablaufs der Polymerisation von Butadien zu cis-1,4-Polybutadien an kobalthaltigen Zieglerkatalysatoren ¹³⁾. Meine Aufgabe war es nun zu prüfen, ob sich auch vom Kobalt Komplexe darstellen lassen, die z.B. den Olefinnickel(0)komplexen entsprechen würden.

2. Bis[cyclooctadien-(1,5)]nickel(0)

Bevor ich die Ergebnisse meiner Untersuchungen diskutiere, möchte ich die wichtigsten Eigenschaften des Bis[cyclooctadien-(1,5)]nickel(0) vorstellen. Diese Verbindung wurde von G. WILKE und M. KRÖNER ⁴⁾ durch Reduktion von Nickelacetylacetonat mit Aluminiumalkylen wie Triäthylaluminium in Gegenwart von überschüssigem Cyclooctadien-(1,5) dargestellt. Der kristalline, gelbe Komplex besitzt laut Röntgenstrukturanalyse nach H. DIETRICH ¹⁴⁾ folgenden Aufbau (Abb. 1). Verdrängungsreaktionen haben gezeigt, daß beide Ringe sehr leicht durch andere Liganden ausgetauscht werden können. Dabei bildet sich praktisch quantitativ Cyclooctadien-(1,5). Man kann daraus schließen, daß beide Ringe als

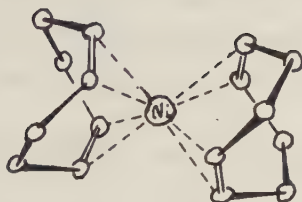


Abb. 1

cis,cis-Cyclooctadien-(1,5) im Komplex gebunden und gleichwertig am Nickelatom fixiert sind. Nebenreaktionen wie Isomerisierung und Ringabschnürung des Achtringes wurden bei derartigen Verdrängungen bisher nicht beobachtet.

Über den Verlauf der Reduktion von Ni^{2+} zu $\text{Ni}(0)$ läßt sich noch nichts endgültiges aussagen. Einige Beobachtungen ¹⁵⁾ deuten jedoch auf folgenden Reduktionsverlauf:

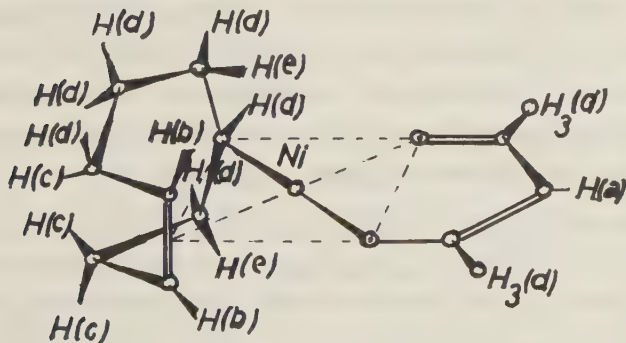
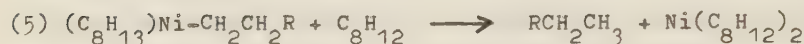
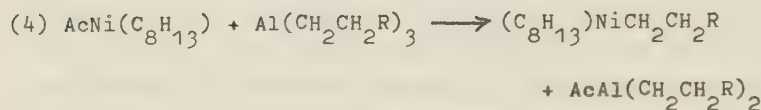


Abb. 2



Mit einem solchen Reaktionsverlauf stimmt überein, daß es gelungen ist, ein Zwischenprodukt $\text{AcNi}(\text{C}_8\text{H}_{13})$ zu isolieren ³⁾, dessen Struktur von O.S. MILLS ¹⁶⁾ durch Röntgenanalyse gesichert wurde. (Abb. 2)

3. Elektronkonfiguration von nullwertigem Nickel und Kobalt

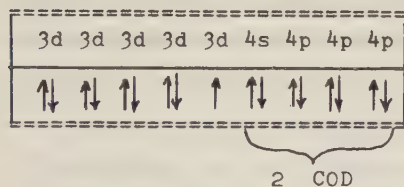
Die in der 8. Gruppe stehenden Elemente Nickel und Kobalt unterscheiden sich bezüglich der Elektronkonfiguration insofern grundsätzlich, als das Kobalt zwar insgesamt ein Elektron weniger auf der 3d-Schale dafür aber ein ungepaartes 3d-Elektron mehr besitzt, so daß die Spinzahl ungerade ist (Abb. 3)

Nickel (0)									Kobalt (0)								
3d	3d	3d	3d	3d	4s	4p	4p	4p	3d	3d	3d	3d	3d	4s	4p	4p	4p
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓				↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓			

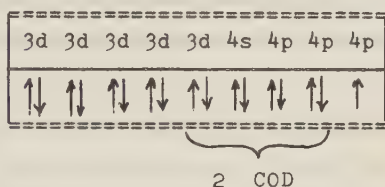
Abbildung 3

+) Ac = Acetylacetonatrest

In einem vereinfachenden Bild erreicht das Nickel im Bis(cyclooctadien)nickel(0) eine Edelgaskonfiguration. Ein dem Nickelkomplex analoger Komplex des Kobalts sollte paramagnetisch sein. Er könnte formal folgende Elektronenanordnung haben (Abb. 4).



Tetraedrische Anordnung



Quadratisch planare Anordnung

Abbildung 4

Diese Elektronenschemata sagen natürlich nichts über Details der Bindungen aus, da sie nur die Donatorwirkung der Liganden nicht aber den Übergang von Ladung vom Metall in die antibindenden Orbitale des Olefins (back-donation) berücksichtigen.

4. Darstellung eines dem Bis[cyclooctadien-(1,5)]nickel(0) analogen Kobaltkomplexes I

Gemäß der bereits erwähnten allgemein anwendbaren Methode wurde eine Suspension von Kobalttrisacetylacetonat in Gegenwart von überschüssigem Cyclooctadien-(1,5) bei etwa -20°C mit Aluminiumtriäthyl reduziert. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches fielen in einer Ausbeute von 69 % der Theorie schwarze Kristalle an, deren Gehalt an Kobalt 19,4 % betrug. Dieser Wert änderte sich beim weiteren Umkristallisieren nicht mehr. Einem Bis[cyclooctadien-(1,5)]kobalt würden 21,4 % Co entsprechen. An dieser Stelle sei vorweggenommen, daß sich anhand der später zu bespre-

chenden physikalischen Untersuchungen (ESR) zeigte, daß die Verbindung I zumindest in ganz reinem Zustand nicht paramagnetisch ist und daher einer dem Bis[cyclooctadien-(1,5)]nickel(0) analogen Verbindung nicht entsprechen kann. Kryoskopisch ergab sich in Benzol ein Molgewicht von 291. Der Komplex I ist also monomer, d.h. eine Spinabsättigung durch Dimerisation kann ausgeschlossen werden. Der oben angegebene Co-Wert deutete auf eine - später exakt bestätigte - Bruttozusammensetzung von $C_{18}H_{29}Co$ hin. Als Arbeitshypothese wurde zunächst angenommen, daß die Verbindung I aus je zwei Cyclooctadienmolekülen, einer Äthylgruppe und einem Kobaltatom besteht. Die isolierte Verbindung ist bis etwa 60° stabil, in allen üblichen organischen Lösungsmitteln ohne sichtbare Zersetzung fast unbegrenzt löslich, sie reagiert aber unter heftiger Zersetzung mit chlorierten Kohlenwasserstoffen. An der Luft zersetzt sich der Komplex unter Zerfließen, dabei bildet sich ein grauer Rückstand.

5. Identifizierungsversuche

Ein erster Hinweis auf das Vorliegen der oben erwähnten zunächst hypothetischen Äthylgruppe im Komplex I ergab sich aufgrund der Hydrierung. Der Komplex läßt sich in gelöstem sowie in festem Zustand unter merklicher Wärmeentwicklung glatt autokatalytisch hydrieren. Neben elementarem Kobalt entsteht dabei eine farblose Flüssigkeit, die laut gaschromatographischer Analyse überwiegend aus Cyclooctan besteht. Außerdem lassen sich 2 bis 3 % Bicyclo(3.3.0)octan nachweisen. In der Gasphase wurden jedoch durch massenspektrometrische Analyse höchstens 2 % des zu erwartenden Äthans gefunden. Aus einer Äthylgruppe und dem Achtring möglicherweise gebildete Kohlenwasserstoffe (z.B. Äthylcyclooctan) wurden nicht gefunden, d.h. während der Hydrierung tritt

keine Alkylierung der Ringe ein. Die laut Co-Gehalt vorhandene Äthylgruppe des Ausgangskomplexes I muß demnach im Zuge der Hydrierung in irgendeiner Form grundlegend verändert werden. Es zeigte sich, daß das elementar ausgeschiedene Kobalt jeweils durch nicht flüchtige Kohlenwasserstoffe verunreinigt war. Ich versuchte daher die Äthylgruppe auf anderem Wege und zwar durch Protonolyse nachzuweisen.

Setzt man die Verbindung I in festem Zustand mit Alkoholen (z.B. 2-Äthylhexanol) um, so werden nur etwa 0,07 Mol Äthan pro Mol Komplex ⁺⁾ gebildet, und die gaschromatographische Untersuchung der flüssigen Reaktionsprodukte zeigt, daß sich 1 Mol Cycloocten und 0,8 Mol Cyclooctadien-(1,5) gebildet haben. Führt man die Alkoholyse bei Temperaturen bis 100°C durch, so bilden sich violette Verbindungen, die laut Co-Analyse und IR-Spektrum den zu erwartenden Kobalt-bis-alkoholaten entsprechen. Man erhält also Produkte, die nach H. SCHOTT ¹⁷⁾ auch aus Dikobaltoctacarbonyl und Dialkylperoxyden hergestellt werden können. Auch mit Acetylaceton entstehen nur geringe Mengen an Äthan, und die flüchtigen Reaktionsprodukte enthalten in diesem Fall neben 0,57 Mol Cycloocten und Spuren Cyclooctadien-(1,5) ein Gemisch von mehreren hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, das in der Hauptsache aus 4°-Cyclooctenyl-(1)-cycloocten-(4) neben dessen Isomeren besteht. Kobalt-bis-acetylacetonat läßt sich in 88 %iger Ausbeute isolieren. Zu sehr ähnlichen Ergebnissen führte auch die Protonolyse mit Eisessig. Die ursprüngliche Absicht war, durch diese Versuche die Äthylgruppe nachzuweisen; als bemerkenswert stellte sich die nebenbei gemachte Beobachtung heraus, daß das Cyclooctadien-(1,5) nicht mehr als solches zurückgewonnen werden konnte.

+) Die Angaben in Mol werden im folgenden immer auf ein Mol Komplex bezogen.

Nachdem auch die Protonolyseversuche keinen eindeutigen Nachweis der im Komplex vermuteten Äthylengruppe brachten, untersuchte ich die Möglichkeit im Zuge einer thermischen Zersetzung Äthylen oder Äthan abzuspalten. Die Pyrolyse wurde bei Normaldruck und unter Hochvakuum (10^{-3} Torr), sowie in Toluol bzw. Cyclooctadien-(1,5) durchgeführt. Bei allen diesen Versuchen war praktisch keine Gasentwicklung zu beobachten, obwohl eine deutliche Zersetzung schon bei 60°C einsetzt. Nach zweistündigem Erhitzen auf $100-120^{\circ}\text{C}$ wurden die flüchtigen Anteile abdestilliert. Das nahezu farblose Kondensat bestand aus 0,7 bis 0,8 Mol Cycloocten neben 0,2 Mol Bicyclo(4,2,0)octadien(2,4) und außerdem waren geringere Mengen Cyclooctan, Cyclooctadien-(1,5), Cyclooctatrien-(1,3,5), Bicyclo(3,3,0)octan und Bicyclo(3,3,0)octene nachzuweisen.

Erhitzt man den Komplex I in Cyclooctadien-(1,5) auf 110°C , so stellt man fest, daß die Zersetzung selbst nach einer Woche noch nicht ganz beendet ist. Dessen ungeachtet wurde alles Flüchtige abdestilliert und im Destillat ließen sich 1,84 Mol Cycloocten pro Mol Komplex I nachweisen, während das zusätzlich eingesetzte Cyclooctadien-(1,5) zu 13,3 % zu Cyclooctadien-(1,3) und zu 1 % zu Cyclooctadien-(1,4) isomerisiert worden war. Die stabilisierende Wirkung von Cyclooctadien-(1,5) weist darauf hin, daß bei der Zersetzung in z.B. Toluol höchstwahrscheinlich der erste Schritt in einer Abspaltung eines Cyclooctadiens zu suchen ist.

Die Ergebnisse der bisher geschilderten Versuche zeigen, daß die als Arbeitshypothese angenommene Struktur eines Bis(cyclooctadien)kobaltäthyl I sich nicht ohne weiteres mit diesen in Einklang bringen läßt. Die Isomerisierungen und Ringabschnürungen, die beobachtet wurden, lassen vielmehr auf einen komplizierteren Aufbau schließen. Zunächst blieb die Schwierigkeit bestehen, die vermutete Äthylgruppe einwandfrei nachzuweisen. - An

späterer Stelle wird ein eindeutiger Nachweis für das Vorliegen einer Äthylgruppe behandelt werden. -

Ich habe bereits erwähnt, daß der Komplex unter Abscheidung eines grauen Pulvers an der Luft zerfließt. Es war daher zu prüfen, ob sich nicht die Äthylgruppe zu einer Äthoxygruppe oxydieren und sich möglicherweise ein einheitliches Oxydationsprodukt isolieren läßt. Bei Versuchen, den Komplex in festem Zustand mit Sauerstoff bei etwa -80°C umzusetzen, kam es zur explosionsartigen Reaktion, die sich vermeiden ließ, wenn man in Pentanlösung und nicht mit Sauerstoff sondern mit Luft arbeitete. Dabei entstand nach kurzer Zeit ein völlig unlösliches graues Pulver. Die überstehende Pentanphase wurde farblos. Nach Abfiltrieren des Niederschlages wurden in der Mutterlauge neben 0,1 Mol Cyclooctadien-(1,3) 0,7 Mol Cyclooctadien-(1,5) gefunden. Der Co-Gehalt des festen Produktes lag bei 31,8 % entsprechend einer Bruttoformel $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{CoO}$, die durch das Auftreten des Molekülpeaks $m/e = 185$ im Massenspektrum zusätzlich bestätigt werden konnte. Ein Cyclooctenylkobaltoxyd mag vorliegen, jedoch scheint das Produkt nicht einheitlich zu sein. Die Zersetzung mit 5n Salzsäure lieferte 0,16 Mol Cyclooctadien-(1,5), 0,32 Mol Cyclooctadien-(1,3), 0,16 Mol Cycloocten u. 0,12 Mol Cyclooctenylcycloocten. Nebenbei ließen sich geringere Mengen von Cyclooctenolen und Cyclooctadienonen sowohl durch gaschromatographische Analyse als auch anhand des IR- und Massenspektrums nachweisen. Es war in keinem Fall Äthanol zu finden, auch wenn das Oxydationsprodukt mit Acetylaceton zersetzt wurde.

Ähnliche Sauerstoffverbindungen des Kobalts sind mehrfach in der Literatur beschrieben worden, so z.B. das von G. WILKINSON¹⁸⁾ bzw. E.O. FISCHER¹⁹⁾ dargestellte jedoch nicht näher untersuchte Cyclopentadien-cyclopentadienylkobaltoxyd ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CoO}$).

S. KATZ und Mitarbeiter ²⁰⁾ geben an, daß die Oxydation des Kobaltocens mit Luft in Lösung über die Zwischenstufe einer Hydroxyverbindung verläuft.

6. Darstellung von "Bis(cyclooctadien)kobaltalkylen"

Bevor ich auf die Untersuchung des zur Diskussion stehenden Komplexes I mit Hilfe von physikalischen Methoden eingehe, möchte ich die Darstellung anderer "Bis(cyclooctadien)kobaltalkyle" beschreiben. Wie die Äthylverbindung I lassen sich mit Hilfe der entsprechenden Aluminiumalkyle auch andere "Bis(cyclooctadien)kobaltalkyle", $(C_8H_{12})_2Co-R$ darstellen. Zu diesem Zweck wurden Tri(n-propyl)-, Tri(n-butyl)-, Tri(i-butyl)- und Tri(n-octyl)aluminium eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1:

R =	C_2H_5	$n-C_3H_7$	$n-C_4H_9$	$i-C_4H_9$	$n-C_8H_{17}$
Verbindung	I	II	III	IV	V
Ausbeute (Umkrist.)	69 %	45 %	12 %	29 %	+))
% Co ber.	19,4	18,5	17,7	17,7	15,2
% Co gef.	19,4	18,4	17,7	17,6	12,5
MG ber.	304	318	332	332	388
MG gef.	291	297	308	311	---
Abweichung	-4,2%	-6,5%	-7,6 %	- 6,5 %	

+) Läßt sich nicht in kristallisierter Form isolieren.

Die Ausbeuten an Komplex sinken mit zunehmender Länge des Alkylrestes, da es immer schwieriger wird, die Stoffe zur Kristallisation zu bringen. Mit Ausnahme der Octylverbindung V, die ich

weder rein, noch in kristallisierter Form isolieren konnte, fallen alle dargestellten Komplexe in Form schwarzer, glänzender Kristalle an, deren thermische Stabilität etwa der der Äthylverbindung I entspricht (60°C).

Die Verbindungen sind offensichtlich in Benzol monomer. Die Abweichungen bleiben durchaus innerhalb der Fehlergrenzen der Methode, dennoch kann eine geringfügige Dissoziation der Komplexe in Lösung nicht ausgeschlossen werden, da immer zu niedrige Werte gefunden wurden.

Die entsprechende Methylverbindung konnte nicht dargestellt werden, denn selbst bei tiefen Temperaturen führte die Reduktion lediglich zu metallischem Kobalt. Bei einem Molverhältnis Aluminiumtrimethyl zu Kobalttrisacetylacetonat wie 1:1 ließ sich zwar mit sehr geringer Ausbeute und nur unter Schwierigkeiten eine Verbindung VI isolieren, jedoch handelte es sich nicht um die erwartete. Laut Analyse enthielt VI zwar 20,5 % Kobalt, entsprechend einem Bis(cyclooctadien)kobaltmethyl (20,2 % Co). Der Komplex VI ließ sich weder autokatalytisch noch unter Zusatz von Raney-Nickel hydrieren und lieferte bei der Thermolyse keinerlei flüchtige Produkte. Bei der Protonolyse des Komplexes VI entstanden 0,9 Mol Methan, womit das Vorhandensein einer am Kobalt gebundenen Methylgruppe bewiesen ist. Die Eigenschaften sind also völlig andere als die der bisher erwähnten Kobaltkomplexe I bis V. Darüber hinaus zeigte das IR-Spektrum intensive Banden bei 1595 und 1520 cm^{-1} , die typisch für Acetylacetonatreste sind. Anhand des H^1 -NMR-Spektrums (Varian A-60) (Abb. 5) kann eine Struktur abgeleitet werden, die der des bereits erwähnten Nickelkomplexes (s.S. 4) ³⁾ ähnlich ist. (Abb. 6)

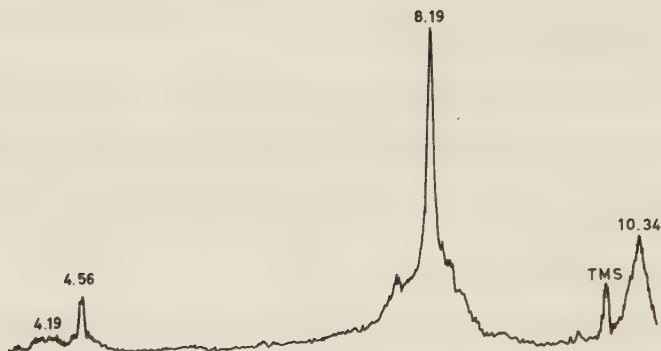
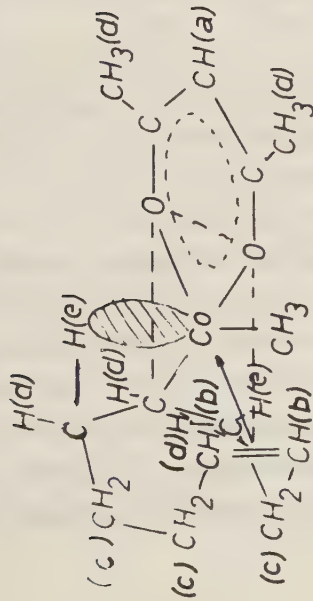
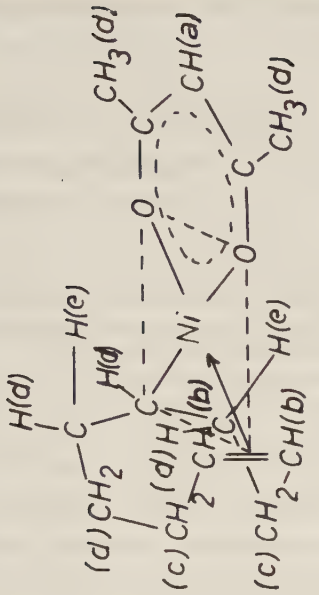


Abb. 5

Bemerkenswert ist, daß beim Kobaltkomplex offensichtlich nur ein Proton H(e) des Cyclooctenylrestes sehr stark abgeschirmt ist. G. WILKE und Mitarbeiter ³⁾ erklären die starke Abschirmung der H(e)-Atome im Nickelkomplex so, daß sie annehmen, daß diese H-Atome unter dem unmittelbaren Einfluß des Nickelatoms (d_z^2 -Orbital) stehen. Beim Kobaltkomplex VI dagegen kann man möglicherweise davon ausgehen, daß eine d^2sp^3 -Hybridisierung (Octaeder) vorliegt, in der die Koordinationsstelle unterhalb der tetragonalen Ebene durch die CH_3 -Gruppe besetzt wird, während die darüberliegende Koordinationsstelle ein freies Elektronenpaar aufweist, das mit dem H(e)-Atom in Wechselwirkung tritt, so daß dieses besonders stark abgeschirmt wird.



$d^2 sp^3$ -Hybrid-6a

4,19 τ	1 H(a)
4,56 τ	2 H(b)
8,19 τ	14 H(c) bzw. H(d)
10,34 τ	4 H(e)

dsp^2 -Hybrid - 6b

4,86 τ	1 H(a)
4,47 τ und (4,9) τ	2 H(b)
(7,6) τ	4 H(c)
8,3 τ	11 H(d)
9,6 τ und 10,06 τ	2 H(e)

Abbildung 6

7. Versuche zur Charakterisierung der "Bis(cyclooctadien)-Kobalt-alkyle"

Die bei der Besprechung der Äthylverbindung I erwähnten Untersuchungen (Hydrierung, Thermolyse und Protonolyse) wurden auch die übrigen Alkylverbindungen II, III, IV und V ausgedehnt.

Untersuchte Komplexe: n-Propyl n-Butyl i-Butyl n-Octyl Th.						
Versuche	gefunden: in Mol bezogen auf 1 Mol Komplex					
Hydrierung	H ₂ -Aufnahme	4,1	4,15	4,25	3,46	4,5
	Cyclooctan	1,94	1,89	1,90	1,47	2,0
	Bicyclo-octan	0,04	0,04	0,06	0,04	-
Thermolyse	Cycloocten	0,93	0,95	0,91	0,59	-
Protonolyse	Alkan	0,025	0,07	0,015	-	1,0
	Cycloocten	0,89	0,95	0,98		
	COD-(1,5)	0,72	0,68	0,66		2,0
	Co(CR) ₂	0,69	0,75	0,72		1,0

Tabelle 2: Bicyclooctan = Bicyclo(3.3.0)octan
 COD-(1,5) = Cyclooctadien-(1,5)
 Co(OR)₂ = Kobalt-bis-alkoholat
 Th. = theoretischer Wert für (COD)₂CoR

Die Variation der Alkylgruppe bringt wie ersichtlich keine wesentliche Änderung im Verhalten der Verbindungen. Das Vorliegen von Alkylresten in den kristallisierten Komplexen konnte in allen Fällen nur anhand der Kobaltgehalte sichergestellt werden, da bei der Protonolyse maximal 7 % der Theorie an Alkan gefunden wurden.

Die Untersuchung mit Hilfe physikalischer Methoden brachte, abgesehen von den H^1 -NMR-Spektren, die keine aufgespaltenen Signale zeigen, einige konkretere Hinweise über den möglichen Aufbau der einheitlichen Komplexe. Die Infrarotspektren von Lösungen in Cyclohexan wie auch von KBr-Preßlingen stützen aufgrund ihrer Ähnlichkeit die Vermutung, daß alle Verbindungen einen analogen Aufbau besitzen. Wesentliche Einblicke ergaben die Massenspektren, denn unabhängig vom jeweiligen Alkylrest erhielt man in allen Fällen praktisch identische Spektren. Ein Molekülpeak trat nie auf, sondern als höchste Masse stets das Bruchstück $m/e = 276$ entsprechend einer Zusammensetzung $(C_8H_{12})_2CoH$. Offensichtlich handelt es sich dabei um ein Grundgerüst, das keine Alkylgruppe mehr enthält. Bevor ich auf den Aufbau der in Frage stehenden Komplexe zu sprechen komme, möchte ich über Versuche zur Synthese dieses vermeintlichen Grundkomplexes berichten.

8. Darstellung von "Bis(cyclooctadien)kobalthydrid" VII

Die ungewöhnliche Stabilität des Kernes mit der Masse $m/e = 276$ legt die Frage nahe, ob dieses immer auftretende Gerüst - natürlich nicht als Ion sondern in neutraler Form - als solches darstellbar ist. Bei der Reduktion von Kobalttrisacetylacetonat mit überschüssigem Diäthylaluminiumhydrid in Gegenwart von Cyclooctadien-(1,5) entstehen in der Tat schwarze Kristalle VII, die den theoretisch zu fordernden Gehalt von 21,3 % Kobalt zeigen. Im Vergleich mit den bisher dargestellten Alkylkobaltkomplexen (I bis V) ist das "Hydrid" thermisch weniger stabil ($40^\circ C$). Außerdem ist es an der Luft selbstentzündlich. In Übereinstimmung mit $(C_8H_{12})_2CoH$ steht auch das in Benzol kryoskopisch gemessene Molekulargewicht von 284 (Th: 276, Abweichung: +3 %).

Bei der Hydrierung nimmt 1 Mol VII autokatalytisch 3,4 Mol (Th: 3,5 Mol) Wasserstoff auf und liefert neben metallischem Kobalt 1,9 Mol Cyclooctan und 0,1 Mol Bicyclo(3,3,0)octan. Das H^1 -NMR-Spektrum konnte wiederum nicht ausgewertet werden, da nur nichtaufgespaltene Multipletts auftraten.

Eine der interessantesten Eigenschaften dieses "Hydrids" VII ist die Fähigkeit, Olefine unter Bildung von "Bis(cyclooctadien)-kobaltalkylen" anzulagern. Die Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der Umsetzungen mit verschiedenen Olefinen:

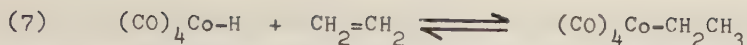
Olefin	Aufnahme in Mol	Ausbeute an umkrist. (COD) ₂ CoR (% d.Th.)	% Co	
			Ber.	Gef.
Äthylen	0,95	60	19,4	19,4
Propylen	0,98	56	18,5	18,4
trans-Buten-2	0,92	33	17,7	17,8

Tabelle 3: (COD)₂CoR = "Bis(cyclooctadien)kobaltalkyle"

Die auf diesem Wege gewonnenen "Bis(cyclooctadien)kobaltalkyle" stimmen in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten mit denen der in direkter Synthese hergestellten vollkommen überein. Offenbar existiert formal ein Gleichgewicht, das offensichtlich stark nach rechts verschoben ist:



Über die Bindungen der Liganden an das Kobaltatom kann man aus diesen Versuchsreihen naturgemäß keine Aussage machen. Eine analoge Addition von Co-H Bindungen an Olefine wurde erstmals von R.F. HECK und D.S. BRESLOW²¹⁾ im Falle der Reaktion von Tetracarbonylkobalthydrid mit Äthylen beschrieben:



In der Hoffnung, neue auf dem Wege der direkten Synthese nicht zugängliche Bis(cyclooctadien)kobaltderivate darstellen zu können, ließ ich auch folgende ungesättigte Verbindungen auf das Hydrid VII einwirken: Styrol, Butin-2, Acrylsäuremethylester und Acrylnitril. Nach meinen bisherigen Erfahrungen tritt jedoch keine Anlagerung (Styrol) ein, bzw. es können keine definierten Verbindungen isoliert werden (Butin-2, Acrylsäuremethylester). Acrylnitril reagiert heftig unter Verdrängung von 0,82 Mol Cyclooctadien-(1,5) und Bildung eines graubraunen, leider nicht einheitlichen Niederschlages. Ebenfalls negativ ausgegangen sind bisher die Versuche, das Bis(cyclooctadien)kobaltmethyl, das auf direktem Wege nicht zugänglich war, aus dem Hydrid VII mit Diazomethan zu synthetisieren. Bereits bei -80°C reagieren die beiden Komponenten unter Gasentwicklung; ein definiertes Reaktionsprodukt ließ sich jedoch nicht isolieren.

9. Umsetzungen der "Bis(cyclooctadien)kobalt-alkyle bzw. des -hydrids" mit Elektronendonatoren

Wie gezeigt verhalten sich die "Alkyl"kobaltverbindungen (I bis V) bzw. das "Hydrid" VII bei den bisher behandelten Umsetzungen im wesentlichen gleichartig. Das Auftreten von Cyclooctan sowohl bei der Thermolyse als auch bei der Protonolyse neben geringeren Mengen von bicyclischen Kohlenwasserstoffen und dem eigentlich zu erwartenden Cyclooctadien-(1,5) war zunächst nicht zu erklären. Ähnlich ist das Verhalten der Komplexe auch bei Reaktionen mit neutralen Elektronendonatoren wie Kohlenmonoxyd und Triphenylphosphin.

9.1 Einwirkung von Kohlenoxyd bei -80°C . Darstellung von Cyclooctadien-cyclooctenylkobaltmonocarbonyl VIII

Läßt man Kohlenoxyd bei -80°C auf eine Lösung von "Bis(cyclooctadien)-kobalt-äthyl" I bzw. -"hydrid" VII in Pentan einwirken, so wird glatt ein Mol CO pro Mol Komplex aufgenommen, und es bildet sich neben grauweißen Flocken ein orangefarbener Niederschlag, der beim Umkristallisieren aus Pentan in Form von orangefarbenen Nadeln anfällt, die in festem Zustand bis etwa 30°C stabil sind, sich in Lösung aber bei 20°C innerhalb einer Stunde zersetzen. Der Co-Gehalt von 19,4 % spricht dafür, daß ein 1:1 Addukt von Kohlenoxyd an $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{CoH}$ vorliegt. Weitere Identifizierungsversuche bestätigen die Zusammensetzung (siehe exp. Teil). Im IR-Spektrum findet man eine einzige Carbonylschwingung bei 1937 cm^{-1} . Eine Überraschung brachte das Massenspektrum, denn erstmals fand man den Molekülpeak $m/e = 304$ entsprechend der Zusammensetzung $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{Co}(\text{CO})(\text{H})$, während in allen anderen Fällen wie bereits erwähnt nur die Masse $m/e = 276$ von $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{CoH}$ nachgewiesen werden konnte. Das Auftreten dieses Molekülpeaks bringt folgende wichtige Erkenntnis: Einer der beiden Achtringe kann nicht als unverändertes Cyclooctadien-(1,5) im Molekül gebunden sein, denn bei gleichzeitigem Anteiligwerden von zwei Molekülen Cyclooctadien-(1,5) mit vier Doppelbindungen (das IR-Spektrum weist keine Banden von freien Doppelbindungen auf) und einem Kohlenoxydmolekül an einem Co-H würde eine Überfüllung der nächst höheren Edelgasschale resultieren, was sehr unwahrscheinlich ist.

9.2 Einwirkung von Kohlenoxyd bei -40°C . Darstellung von Cyclooctenylkobalttricarbonyl IX

Läßt man Kohlenoxyd bei -40°C auf eine Lösung der "Äthyl"-kobaltverbindung I bzw. vom "Hydrid" VII in Pentan einwirken, so

werden glatt drei Mole Kohlenoxyd pro Mol Komplex aufgenommen, und neben weißgrauen Flocken bildet sich diesmal ein gelblicher Niederschlag, der selbst bei 20°C kein weiteres Kohlenoxyd mehr aufnimmt. Die Aufarbeitung liefert eine gelbe, fein kristalline, bei -10°C schmelzende Verbindung, die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzt. Aus der Mutterlauge konnten bei 10⁻² Torr 0,62 Mol Cyclooctadien-(1,5) abdestilliert werden, d.h. der verdrängte Achtring war im ursprünglichen Komplex (I bzw. VII) als Cyclooctadien-(1,5) gebunden. Einen Hinweis darauf, wie der zweite Ring fixiert ist, ergab die Untersuchung des gelben Produktes, dessen Co-Gehalt von 23,4 % einem Cyclooctenylkobalttricarbonyl IX entspricht. Die Thermolyse lieferte unter Entwicklung von 2,2 Mol Kohlenoxyd ein Destillat folgender Zusammensetzung: 0,26 Mol Cycloocten, 0,22 Mol Cyclooctadien-(1,3) und 0,05 Mol Cyclooctadien-(1,5).

Bei der Protonolyse mit Acetylaceton entstanden neben 0,76 Mol Kobaltbisacetylacetonat, 0,5 Mol Cycloocten, 0,3 Mol Cyclooctadien-(1,3) und geringe Mengen an Cyclooctadien-(1,5). Eine vollständige Hydrierung des Komplexes IX gelang nicht.

Das IR-Spektrum des flüssigen Komplexes IX zeigt CO-Schwingungen bei 2030, 1960, 1905 und 1865 cm⁻¹. Die intensiven Banden bei 2980 und 1482 cm⁻¹ sind typisch für π -Allylgruppierungen. Auffallend ist die weitgehende Ähnlichkeit mit dem Spektrum von Bis(π -cyclooctenyl)nickel. Das ¹H-NMR -Spektrum stützt die Vermutung, daß eine π -Allylgruppierung vorliegt, denn sowohl das Triplet wie auch das Quadruplett (Abb. 7) (bei 4,83 τ bzw. 5,62 τ , Verhältnis 1:2) sind charakteristisch für das Allylsystem $\overline{\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}}$ einer π -Cyclooctenylgruppe. Andererseits kann das Signal bei 4,46 τ Protonen zugeordnet werden, die an einer komplexgebundenen C=C-Doppelbindung stehen. Bei 7,67 τ erschei-



Abb. 7

nen Signale von Protonen, die in α -Stellung zu einer π -Allylgruppe bzw. zu einer Doppelbindung stehen. Das Signal bei 8,45 τ stammt von den Protonen der $-\text{CH}_2$ -Gruppen. Aufgrund der Signale bei 4,46 τ und 4,83 τ bzw. 5,62 τ muß man schließen, daß mindestens zwei Komponenten vorliegen, und zwar entsprechend den Integralen der beiden Signale bei 4,46 τ und 5,62 τ im Verhältnis 1:1. Da das Spektrum zwischen -60°C und $+20^\circ\text{C}$ unabhängig von der Temperatur ist, kann mit einiger Wahrscheinlichkeit ein Gleichgewicht zwischen den Komponenten ausgeschlossen werden, sofern nicht der Energieunterschied zwischen den Komponenten sehr klein ist, wie das z.B. beim Bis(π -allyl)nickel der Fall ist, dessen Spektrum ebenfalls praktisch temperaturunabhängig ist, obwohl zwei Formen (Abb. 8) im Verhältnis 3:1 miteinander im Gleichgewicht stehen (7).



Abb. 8

Man kann daher annehmen, daß neben einer π -Cyclooctenyl- IXa eine σ -Cyclooctenylform IXb auftritt, in der die verbleibende Doppelbindung am Kobaltatom komplexgebunden ist. (Abb. 9)

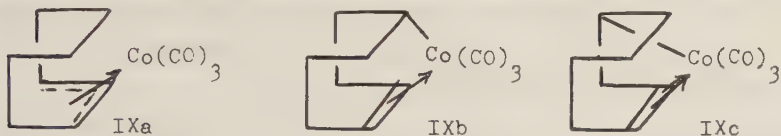
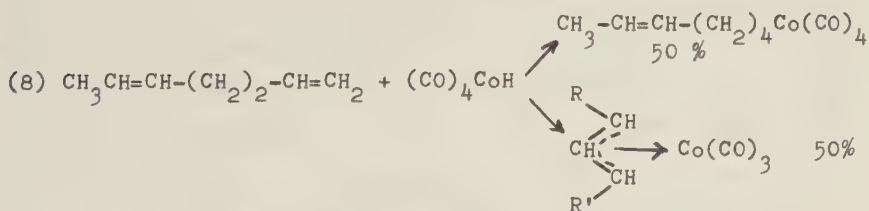


Abb. 9

Aus dem Untergrund des H^1 -NMR-Spektrums treten außerdem kleinere Signale hervor, die möglicherweise auf ein weiteres Isomeres IXc zurückzuführen sind.

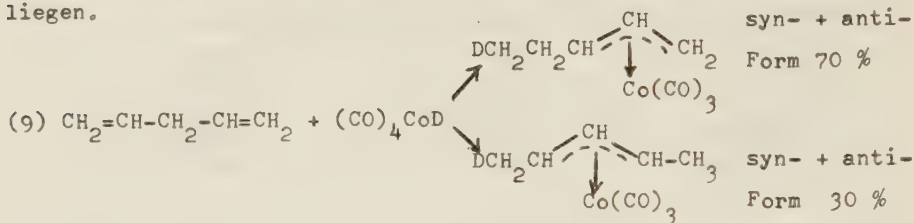
Ein Beispiel für ein ähnliches Isomerensystem ist von R.F. HECK ²²⁾ entdeckt und untersucht worden. Bei der Anlagerung von Tetracarbonylkobaldehyd an nichtcyclische Diolefine stellte er fest, daß verschiedenartige Isomere entstehen. Aufgrund der H^1 -NMR-Spektren der Produkte konnten π -Allyl- und σ -Alkenylformen nachgewiesen werden. Die Anlagerung von Tetracarbonylkobaldehyd an Heptadien-(1,5) lieferte beispielsweise im ersten Schritt zwei Produkte nach folgendem Schema:



Auffallend war, daß allgemein die σ -Alkenylform auftrat, sofern nur die Doppelbindungen mindestens in 1,5-Stellung voneinander entfernt lagen.

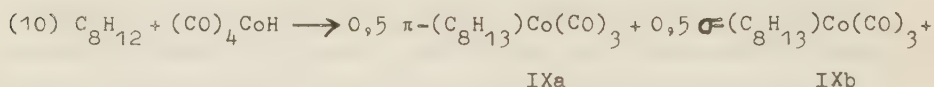
HUSEBYE und Mitarbeiter ²³⁾ haben sich mit der Anlagerung von Tetracarbonylkobaltdedeutrid an Pentadien-(1,4) beschäftigt

und dabei gefunden, daß nur π -Allylsysteme entstehen, die als zwei Isomere auftreten, welche ihrerseits in syn- und anti-Formen vorliegen.



In beiden Fällen wurde demnach die Wanderung von H-Atomen bzw. der π -Allylgruppen beobachtet.

Entsprechend versuchte ich die Komponenten IXa und IXb bzw. IXc (Abb. 9) durch Addition von Tetracarbonylkobalthydrid an Cyclooctadien-(1,5) zu erhalten:



In allen Fällen ließ sich jedoch nur Dicobaltoctacarbonyl isolieren, während das eingesetzte Cyclooctadien-(1,5) teilweise zu Cyclooctadien-(1,3) (4,4 %) und Cyclooctadien-(1,4) (0,4 %) umgelagert bzw. zu Cycloocten (6,6 %) hydriert wurde. Möglicherweise weicht die Reaktion aus, weil die erste zu erwartende Stufe zu wenig stabil ist:



Aus der Literatur sind keine Beispiele dafür bekannt, daß sich Tetracarbonylkobalthydrid an mittelständige Doppelbindungen bzw. an Cycloolefine oder Cyclo diolefine anzulagern vermag²⁴⁾.

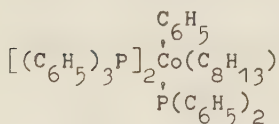
Zur weiteren Charakterisierung des Cyclooctenylkobalttri-

carbonyls IX wurde die Umsetzung mit Triphenylphosphin untersucht. Unter Abspaltung von 0,85 Mol Kohlenoxyd pro Mol IX entsteht wie im Falle des π -Allylkobalttricarbonyl ²⁵⁾ ein 1:1 Addukt, das laut Molekulargewichtsbestimmung (ber.: 486, gef.: 462, Abweichung: -5 %), Kobaltgehalt (ber.: 12,1 % Co, gef.: 12,05 % Co) und IR-Spektrum (zwei CO-Schwingungen bei 1975 und 1922 cm^{-1}) einem Triphenylphosphin-cyclooctenylkobaltdicarbonyl X entspricht. Die orangefarbene Verbindung X ist in den üblichen Lösungsmitteln nur wenig löslich. In Übereinstimmung mit analogen Befunden von R.F. HECK ²⁶⁾ an anderen π -Allylkobalttricarbonylkomplexen wurde nur ein Kohlenoxyd durch Triphenylphosphin verdrängt. Das Cyclooctenylkobalttricarbonyl IX verhält sich jedoch insofern anders als die bekannten π -Allylkobalttricarbonyle ²⁴⁾ bzw. Bis(π -cyclooctenyl)nickel ¹⁰⁾ als eine CO-Einschiebung zwischen das Metallatom und das Allylsystem nicht zu beobachten war.

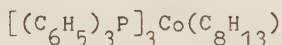
9.3 Einwirkung von Triphenylphosphin. Darstellung von Tris(triphenylphosphin)cyclooctenylkobalt XI

Gibt man Triphenylphosphin zu einer Lösung von "Bis(cyclooctadien)kobaltäthyl" I in Pentan, so scheidet sich eine violette, fein kristalline Verbindung aus, die sich wegen zu geringer Löslichkeit nicht umkristallisieren läßt. In der Mutterlauge fand ich 0,67 Mol Cyclooctadien-(1,5) pro Mol Komplex I. Nach dem Co-Gehalt (ber.: 6,05 % Co, gef.: 5,9 % Co) hat die Verbindung die Zusammensetzung eines Tris(triphenylphosphin)cyclooctenylkobalts XI. Die chemischen Eigenschaften bestätigen die Anwesenheit einer Cyclooctenylgruppe. Die Verbindung XI reagiert mit Acetylaceton und pro Mol Komplex XI erhält man 0,53 Mol Kobaltbisacetylacetonat, 2,5 Mol Triphenylphosphin und 0,69 Mol Cycloocten. Ein unerwartetes und nicht ganz erklärbares Ergebnis lie-

ferte die thermische Zersetzung. Neben 0,8 Mol (!) Cycloocten und 0,19 Mol Cyclooctadien-(1,3) entstanden pro Mol Komplex XI 0,66 Mol Benzol. Die nur durch Spaltung einer P-C-Bindung und Wasserstoffübertragung erklärbare Bildung des Benzols gibt Anlass zwei verschiedene Strukturen für XI (Abb. 10) zu diskutieren, von denen allerdings XIa sehr unwahrscheinlich ist, da danach formal dreiwertiges Kobalt vorliegen sollte. Bei der Umsetzung mit Acetylaceton wird kein Benzol gebildet und das IR-Spektrum gibt keinen Hinweis für eine $\text{Co-C}_6\text{H}_5$ -Gruppierung. Man muß allerdings damit rechnen, daß XIa als Zwischenstufe bei der thermischen Zersetzung auftritt.



Phosphidstruktur XIa



Normale Ligandenstruktur XIb

Abbildung 10

In weiteren Versuchen wurden "Bis(cyclooctadien)-kobalt-äthyl" I bzw. "Bis(cyclooctadien)kobalthydrid" VII mit überschüssigem Triphenylphosphin zusammengeschmolzen und die Mischungen zwei Stunden auf 100°C erhitzt. Die entstandenen flüchtigen Reaktionsprodukte enthielten 0,95 Mol Benzol pro Mol "Äthyl"-kobaltkomplex I aber nur 0,55 Mol Benzol pro Mol "Kobalthydridkomplex" VII. In allen Fällen war kein Diphenyl nachzuweisen. Die auch unter diesen Bedingungen beobachtete Spaltung einer P-C-Bindung tritt also vermutlich erst während des Erhitzens von I bzw. von VII unter Bildung von XIa ein. Anschließend wird ein Wasserstoffatom vermutlich aus dem olefinischen Liganden abstrahiert und auf den Phenylrest übertragen.

Umsetzung mit Tributylphosphin. Die Untersuchungen ließen auf folgende Struktur für A schließen (Abb. 11). Sowohl das Butadien als auch das 3-Methylheptatrien-(1,4,6) können einerseits einfach komplexgebunden sein, andererseits aber auch unter Aufnahme eines Wasserstoffatoms Allylsysteme ausbilden. Je nach dem, ob das H-Atom an das Butadien oder an das Methylheptatrien angelagert wird, entstehen die Isomeren Aa bzw. Ab und Ac.

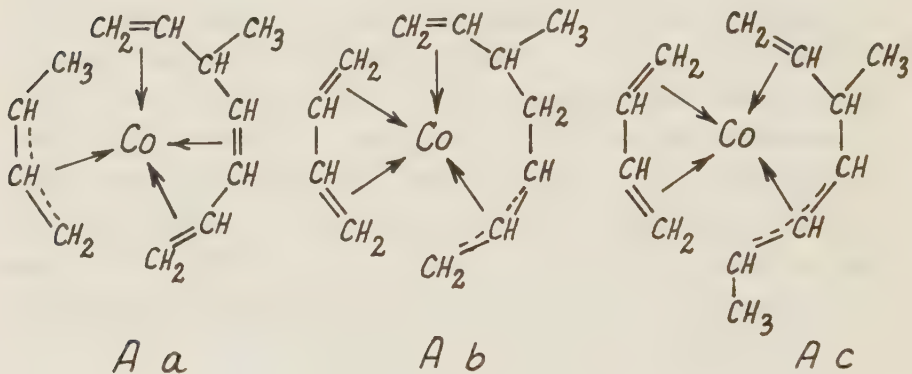


Abbildung 11

+) Aa wurde von den Autoren nicht erwähnt; es sollte jedoch Ausgangsform für die Bildung von B sein.

10.1 Aufbau des "Bis(cyclooctadien)kobalthydrids" VII

In Übereinstimmung mit den beobachteten chemischen Eigenschaften und im Vergleich zu den erwähnten Beispielen der Literatur muß man das Hydrid VII sowohl als Bis(cyclooctadien-1,5)kobalthydrid VIIa als auch als Cyclooctadien-(1,5)- σ -cycloocten-(4 bzw. 3)-yl-(1)-kobalt VIIb bzw. VIIc bzw. als Cyclooctadien-(1,5)- π -cyclo-

octenylkobalt VIIId beschreiben.

10.1.1 Bis[cyclooctadien-(1,5)]kobalthydrid VIIa

Diese Form ist insofern interessant, als sie isoelektronisch mit den schon bekannten Tetracarbonylkobalt- bzw. Tetrakis(tri-fluorphosphin)kobalthydrid ist, wobei die vier Doppelbindungen der beiden Cyclooctadienringe die vier neutralen Liganden darstellen. Für das fünffach coordinierte $(COD)_2CoH$ VIIa mit einer Edelgaskonfiguration entsprechend einer dsp^3 -Hybridisierung können zwei Strukturen diskutiert werden (Abb. 12):

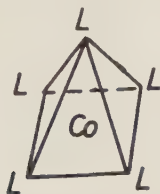
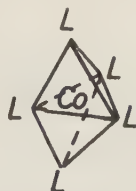


Abbildung 12



Eine Unterscheidung zwischen den beiden Formen ist im Augenblick noch nicht möglich. Die Untersuchungen von W.F. EDGELL²⁸⁾ und H. STAMMREICH²⁹⁾ an $(CO)_4CoH$ und jüngst von Th. KRÜCK³⁰⁾ an $(PF_3)_4CoH$ haben zu der Erkenntnis geführt, daß in diesen Verbindungen die Liganden in Form einer leicht verzerrten trigonalen Bipyramide (C_{3v} -Symmetrie) angeordnet sind. Die Komplexe zeigen einen H-trans-Effekt. Da man bisher beim Kobalt in ähnlichen Fällen vorwiegend trigonale Bipyramiden gefunden hat, darf man auch im vorliegenden Fall diese Struktur als die wahrscheinlichere annehmen. (Abb. 13)

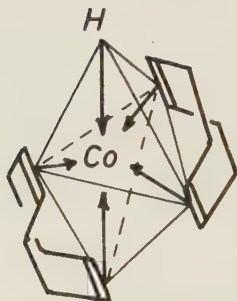


Abb. 13

10.1.2 Cyclooctadien-(1,5)- σ -cycloocten-(4 bzw. 3)-yl-(1)-kobalt VIIb/c

Die Besonderheit dieser Struktur liegt offensichtlich darin, daß das Kobalt in diesem Komplex die Koordinationszahl 4 betätigt und unter Anteiligwerden von 6 π -Elektronen der 3 Doppelbindungen und einem Elektron der Co-C- σ -Bindung höchstens eine 16er Elektronenschale erreichen kann. Es ist bekannt, daß das Erreichen einer Edelgaskonfiguration keine notwendige Voraussetzung für die Existenz stabiler Metallkomplexe ist. Entsprechende Beispiele mit Nickel als Zentralatom sind die folgenden: Bis(acrylnitril)nickel(0)³¹⁾, Cyclododecatrien-(1,5,9)-nickel(0)⁶⁾, Bis(π -allyl)-nickel⁹⁾. Bisher sind keine Verbindungen des Kobalts mit einer 16er-Schale beschrieben worden. Im Kobaltocen erreicht das Zentralatom eine 17er-Schale. In einem vereinfachten Bild (Abb.14) sind ohne Berücksichtigung der π -Beziehungen die zwei möglichen Elektronenkonfigurationen angedeutet worden.

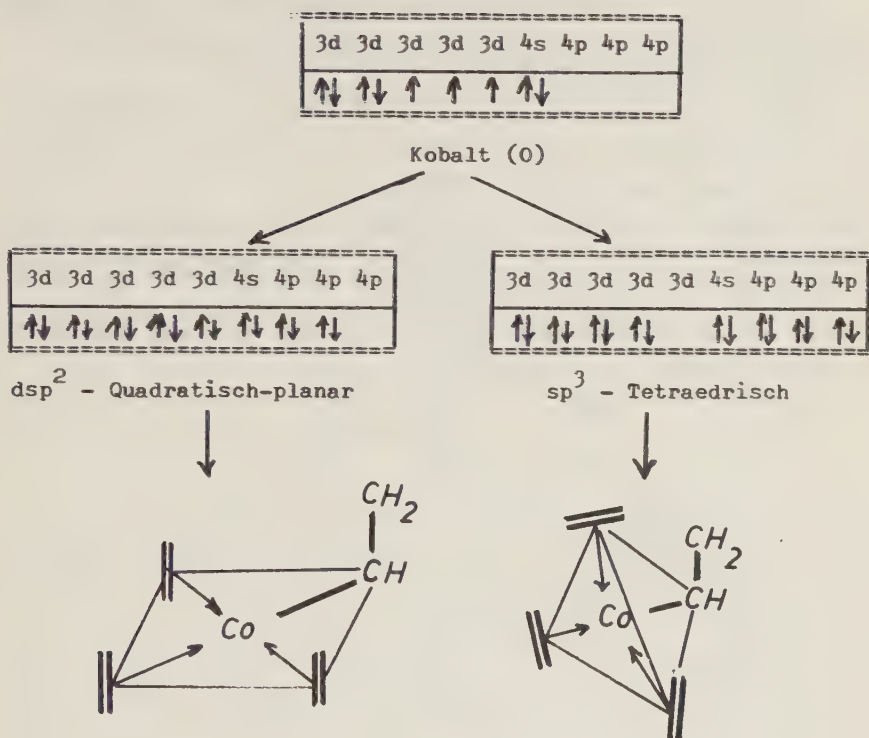


Abb. 14

In Betracht kommen also tetraedrische oder quadratisch-planare Strukturen, von denen man keine - ohne nähere Untersuchung - als die wahrscheinlichere bezeichnen kann.

J. CHATT ³²⁾ hat ein Bis[(bisdimethylphosphin)äthan]kobalt, also einen Kobaltkomplex mit zwei 2-zähligen Liganden isoliert und durch Röntgenanalyse gezeigt, daß dieser Komplex eine tetraedrische Struktur besitzt (Abb. 15). Entsprechend ist anzunehmen, daß für die Konstitution von VIIb der Chelateffekt der Cyclooctadienringe von großer Bedeutung ist, d.h. die Struktur des Komplexes ist in gewissem Sinne der des Bis[cyclooctadien-(1,5)]nickel(0) vergleichbar, bei dem eine tetraedrische An-

ordnung, d.h. sp^3 -Hybridisierung gefunden worden ist ^{3, 16)}. Ein Cyclooctadien-(1,5)- σ -cycloocten-3-yl-(1)-kobalt ist in Abb.16 ebenfalls aufgeführt.

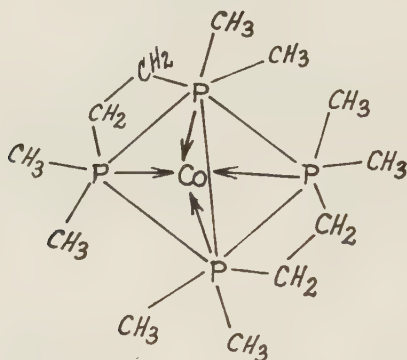


Abb. 15

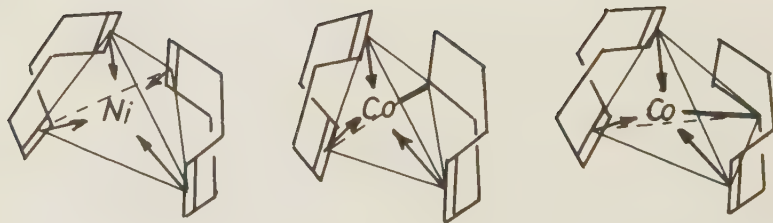


Abb. 16

10.1.3 Cyclooctadien-(1,5)- π -cyclooctenylkobalt VIIId

In diesem System betätigt das Kobaltatom ebenfalls die Koordinationszahl 4 (formal besetzt das Allylanion mit 4 π -Elektronen zwei Koordinationsstellen). Eine ähnliche Verbindung fand A. NAKAMURA ³³⁾ in Cyclooctadien-(1,5)- π -cyclopentadienylkobalt, für das er eine Struktur gemäß Abb. 17 vorschlug. Möglicherweise nimmt in der vorliegenden Verbindung VIIId eine Allylgruppe die Stelle des Cyclopentadienylringes ein. (Abb. 18)

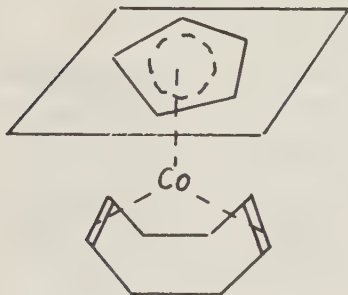


Abb. 17

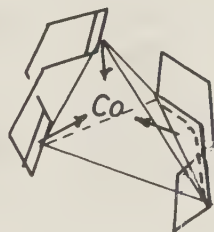


Abb. 18

10.2 Aufbau der "Bis(cyclooctadien)kobaltalkyle"

Wie schon erwähnt, sind die chemischen Eigenschaften des "Hydrids" VII sehr ähnlich denen der "Alkyl"kobaltkomplexe (I bis V). Der wichtigste Unterschied besteht darin, daß in den "Alkyl"kobaltkomplexen das Metall eine höhere Koordinationszahl betätigt, sobald der Alkylrest unter Hydridbildung ein Olefin abspaltet, das seinerseits am Kobaltatom komplex gebunden wird, während sich das Wasserstoffatom an einen der beiden Cyclooctadienringe addiert, d.h. auch hier müssen wie beim "Hydrid" VII verschiedene Formen diskutiert werden:

- a) Bis[cyclooctadien-(1,5)]kobaltalkyl: σ -Alkylstruktur
- b) Cyclooctadien-(1,5)- σ -cycloocten-(4 bzw. 3)-yl-(1)-kobalt-olefin: σ -Enylstruktur
- c) Cyclooctadien-(1,5)- π -cyclooctenyl-kobalt-olefin: π -Allylstruktur

Aus der weitgehenden Analogie mit dem "Hydrid" VII sollte man schließen, daß sich diese Alkyl- bzw. Olefinkomplexe im σ -Bindungsgerüst kaum unterscheiden. Man kann daher annehmen, daß die trigonale Bipyramide die Grundstruktur auch dieser Komplexe darstellt. In Abb. 19 sind die entsprechenden Strukturen aufgezeichnet.

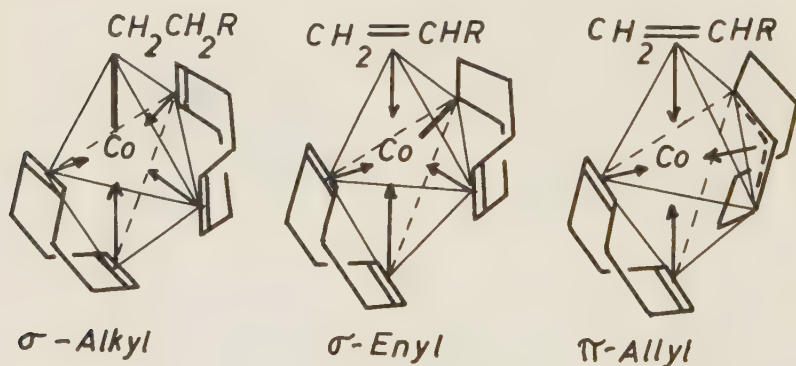
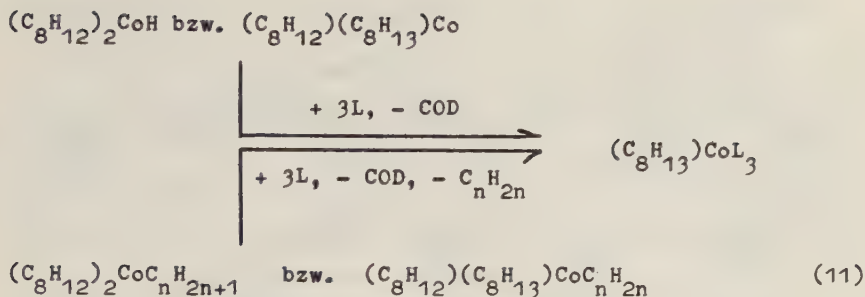


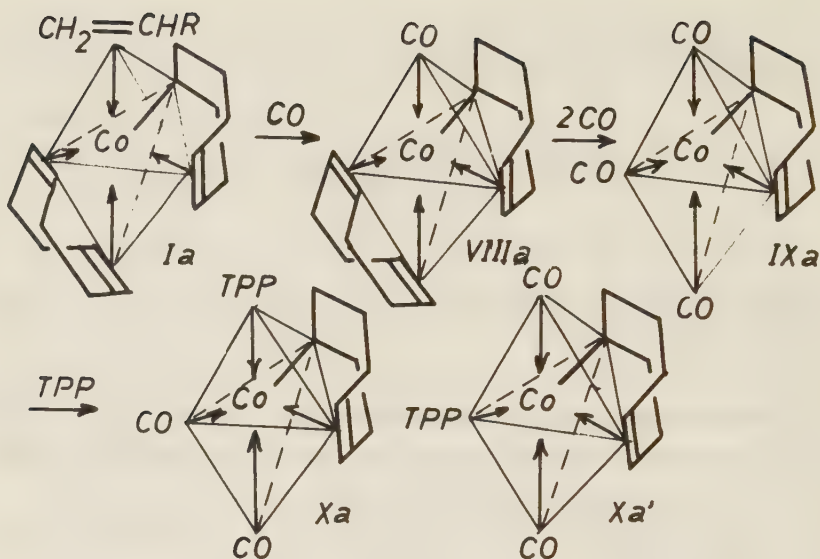
Abb. 19

10.3 Struktur der Kobaltkomplexe mit verschiedenartigen Liganden

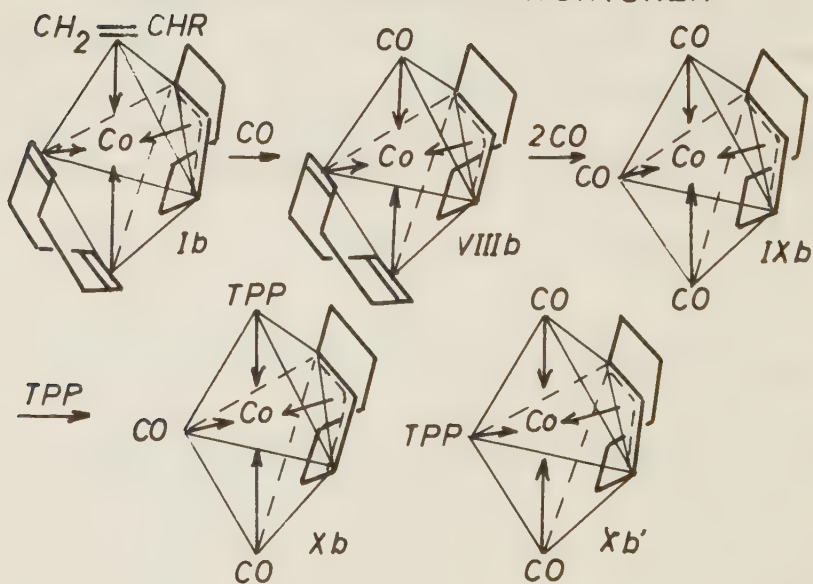
Die Umsetzungen von "Bis(cyclooctadien)kobaltkomplexen" mit Neutralliganden verlaufen nach der Gleichung:



Es ist anzunehmen, daß das σ -Bindungsgerüst der Ausgangskomplexe im wesentlichen erhalten bleibt und daß die eintretenden Liganden die Koordinationsstellen des Olefins bzw. des Cyclooctadien-(1,5) einnehmen. Da nur eine Röntgenstrukturanalyse eine endgültige Klärung bringen kann, müssen die für die Carbonylkomplexe in Abb. 20 angegebenen Strukturen unter Vorbehalt gesehen werden. Das Triphenylphosphin-cyclooctenyl-kobaltdicarbonyl kann in den isomeren Formen Xa und Xa' bzw. Xb und Xb' auftreten. Da das IR-Spektrum zwei Carbonylbanden aufweist, darf man annehmen, daß die beiden CO-Liganden gemäß Struktur Xa bzw. Xb gebunden sind.



σ -CYCLOOCTENYLSTRUKTUREN



π -CYCLOOCTENYLSTRUKTUREN

11. Tautomerie oder unabhängige Isomerie?

Bisher wurde festgestellt, daß eine einzige Struktur nicht allen chemischen Eigenschaften der "Bis(cyclooctadien)kobalt-alkyle" I bis V bzw. des "Hydrids" VII gerecht wird. Die verschiedenen angegebenen Strukturen können entweder von einander unabhängigen Isomeren oder tautomeren Formen entsprechen. Ein interessantes Beispiel tautomerer Komplexe wurde von J. CHATT³⁴⁾ beschrieben. Er konnte ein Bis[bis(dimethylphosphin)äthan]ruthenium(0)-naphthalin isolieren. Die physikalische Untersuchung ergab, daß die Verbindung eigentlich ein Bis[bis(dimethylphosphin)-äthan]naphthalinruthenium(I)hydrid sein sollte, obwohl sämtliche chemischen Eigenschaften für einen Komplex des nullwertigen Rutheniums sprachen. Bei der Thermolyse der Verbindung entstand unter Abspaltung von Naphthalin Bis[bis(dimethylphosphin)äthan]ruthenium(0), das seinerseits wiederum diesen Doppelcharakter (Abb. 21) zeigte.

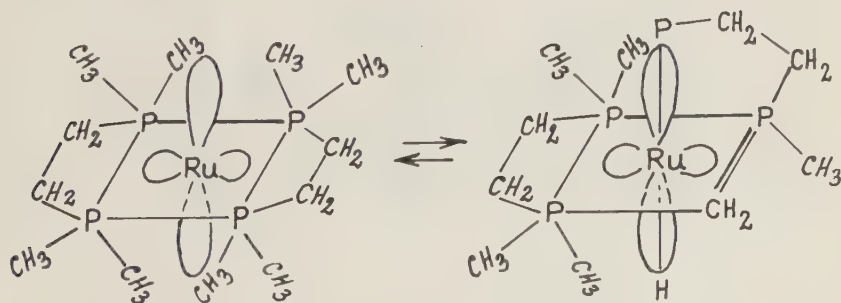


Abb. 21

J. CHATT gelang es zu zeigen, daß es sich um "tautomere" Komplexformen⁺⁾ handelte. Die besondere Eigenart dieser Verbindungen

+) Offensichtlich wurde hier der Begriff Automerie nicht im üblichen Sinne gebraucht.

wurde darauf zurückgeführt, daß ein Wasserstoffatom unter dem Einfluß des d_z -Orbitals des Rutheniums beweglich werden kann (Abb. 21). Andererseits hat G. WILKINSON ³⁵⁾ u.a. ^{36, 3)} gezeigt, daß sich im Falle des Tetracarbonylkobalthydrids für das Wasserstoffatom keine definierte Lage angeben läßt, und daher postuliert, daß die Co-H-Gruppe als Pseudoatom der Ordnungszahl 28 zu betrachten ist.

Dementsprechend besteht auch beim "Bis(cyclooctadien)kobalt-hydrid" VII die Möglichkeit, daß sich ein H-Atom innerhalb des d_z -Orbitals bewegt. Wandert das Wasserstoffatom in diesem Sinne zu einer Doppelbindung, so kann eine Addition unter Ausbildung einer C-H- sowie einer Co-C-Bindung stattfinden (Abb. 22).

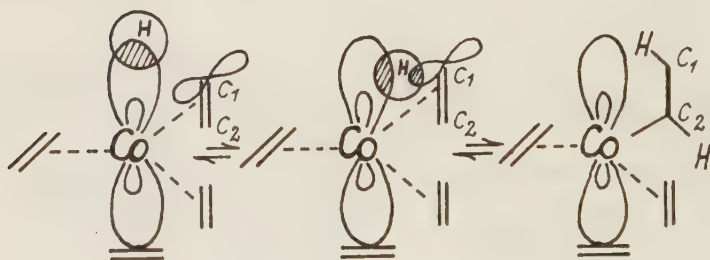


Abb. 22

Der entgegengesetzte Vorgang, also die Ablösung eines Wasserstoffatoms aus dem Ring durch Spaltung einer C-H-Bindung ist mehrfach beobachtet worden ^{22, 23, 39)}. Auf dem Wege einer mehrfachen Addition und Abstraktion kann schließlich aus dem Cyclooctadien-(1,5)-

Ligand eine π -Cyclooctenylgruppe werden (Abb. 23).⁺⁾

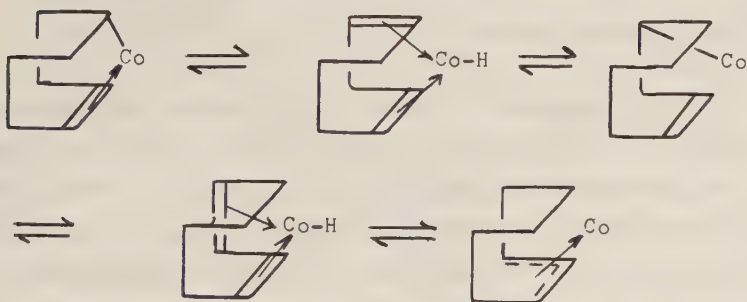
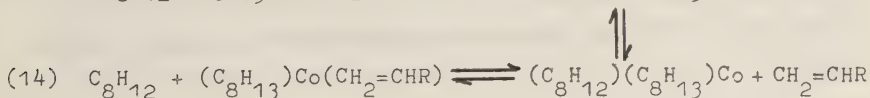
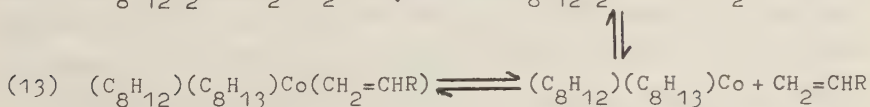


Abb. 23

⁺⁾ Bei der Abb. 23 wurde das Cyclooctadien-(1,5) nicht eingezeichnet.

Weder im Falle des "Bis(cyclooctadien)kobalthydrid" noch im Falle der "Bis(cyclooctadien)kobaltalkyle" scheint es gerechtfertigt zu sein, von einer Tautomerie zu sprechen, da neben der Wanderung von H-Atomen die Ligandenmoleküle erheblichen sterischen Veränderungen unterliegen. Aufgrund der Ähnlichkeit der chemischen Eigenschaften könnte man jedoch folgern, daß Dissoziationsgleichgewichte vorliegen, die die Ausbildung der isomeren Formen ermöglichen:



12. Untersuchung des Reaktionsablaufs einiger Umsetzungen

12.1 Thermische Zersetzung

Wie erwähnt zersetzen sich die Bis(cyclooctadien)kobaltkomplexe("alkyle" I bis V, "-hydrid" VII) bei 100 - 110°C im Verlaufe von zwei Stunden unter Bildung von 0,8 Mol Cycloocten. Führt man die Thermolyse in Gegenwart von überschüssigem Cyclooctadien-(1,5) (Molverhältnis 1:78) aus, dann ist die Zersetzung auch bei 110°C selbst nach einer Woche nicht beendet. Man kann daraus schließen, daß folgendes Gleichgewicht durch überschüssiges Cyclooctadien-(1,5) stark nach links, d.h. auf die Seite des Ausgangskomplexes verschoben wird:



Die vermeintlich höhere Stabilität des Komplexes resultiert jedoch letzten Endes daraus, daß die nach Abspaltung von Cycloocten freiwerdenden Koordinationsstellen am Kobalt sofort wieder durch Cyclooctadien-(1,5) besetzt werden können, ohne daß es zur Bildung von metallischem Kobalt kommen kann. Unter diesen Bedingungen verläuft die Hydrierung von Cyclooctadien-(1,5) zu Cycloocten bereits katalytisch, denn pro Mol Komplex erhielt ich 1,84 Mol Cycloocten, dem als Dehydrierungsprodukt Cyclooctatrien gegenüberstehen sollte, das aber unter den Reaktionsbedingungen offenbar polymerisiert wird. Bei der Zersetzung ohne Cyclooctadien-(1,5) findet man als Dehydrierungsprodukt 0,15 - 0,2 Mol Bicyclo(4.2.0)-octadien-(2,4), das Valenzisomere des Cyclooctatrien-(1,3,5), das in diesem Fall nur zum Teil der Polymerisation unterliegt, da es laufend im Vakuum abgezogen wird. Folgendes Schema (Abb. 24) gibt den angenommenen Reaktionsablauf wieder.

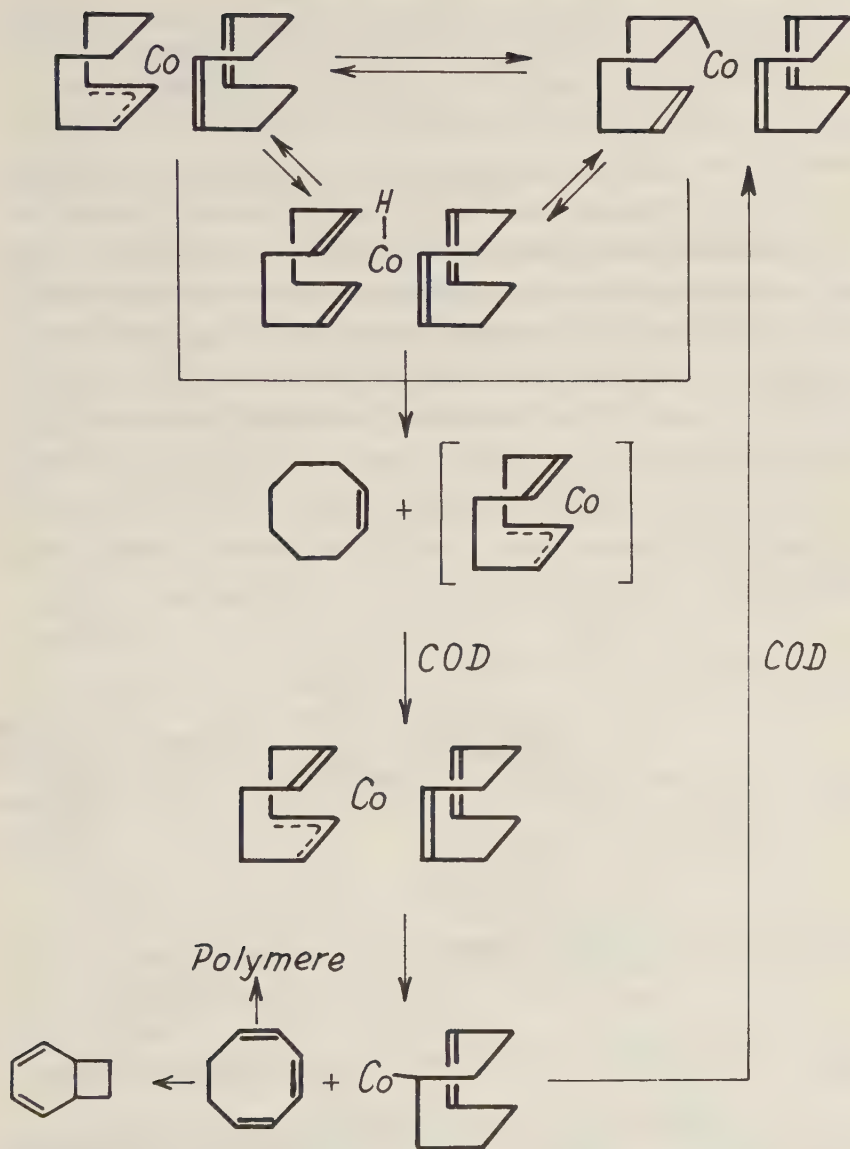


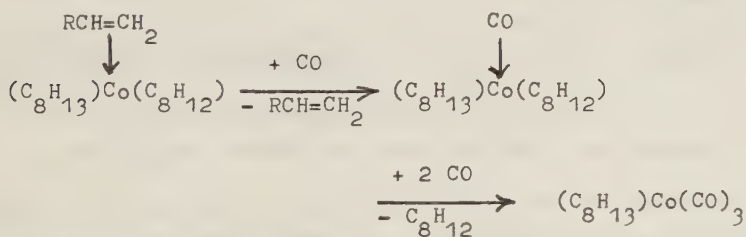
Abb. 24

ger Cyclooctenylcycloocten dafür aber mehr Cyclooctadien, d.h. mit dem acideren Reagenz wird bevorzugt Cycloocten abgespalten unter gleichzeitiger Verdrängung von Cyclooctadien.

12.3 Einwirkung von Neutralliganden

G. WILKE und K. TANAKA ¹³⁾ hatten festgestellt, daß Tris(π -allyl)-kobalt mit Kohlenoxyd zum π -Allylkobalttricarbonyl reagiert, d.h. eine der π -Allylgruppen ließ sich nicht mehr verdrängen. Ganz analog verhalten sich die "Bis(cyclooctadien)-kobaltkomplexe" gegenüber Donatoren wie Kohlenoxyd oder Triphenylphosphin. Als Reaktionsprodukt erhält man Tris(triphenylphosphin)- bzw. Tricarbonyl-kobalt-cyclooctenyle XI bzw. IX.

Geht man von "Bis(cyclooctadien)kobaltalkyl" aus, dann werden die Liganden in folgender Reihenfolge von z.B. Kohlenoxyd verdrängt:



Diesen Verdrängungsreaktionen sollten erfahrungsgemäß Dissoziationen vorgelagert sein.

13. Hydrierungsreaktionen

Die bisherigen Überlegungen betrafen (abgesehen von 12.3) ausschließlich das "Bis(cyclooctadien)kobalthydrid" VII. Nach wie vor ist die Frage offen, warum die Alkylgruppe der "Allylkobaltkomplexe" nicht oder nur sehr begrenzt nachweisbar sind. Eine Antwort auf diese Frage hoffte ich durch eine vergleichende Un-

tersuchung der autokatalytischen Hydrierung des Hydrids bzw. der Alkylkomplexe zu erhalten.

Folgende Beobachtungen sind für den Verlauf der Hydrierung typisch:

- a) Der Komplex scheint in ganz reiner, gut kristallisierter Form nicht mit Wasserstoff zu reagieren. Erst wenn man die Kristalle mit einem Rührer zerreibt, setzt die Reaktion ein.
- b) Während der ersten Hälfte der Wasserstoffaufnahme tritt eine beachtliche Wärmetönung auf. Danach verlangsamt sich die Reaktion deutlich, hört aber erst dann auf, wenn die Flüssigkeit ganz entfärbt ist. Erst in der zweiten Phase wird metallisches Kobalt in Form eines Metallspiegels ausgeschieden.
- c) Nach dem Abdestillieren aller flüchtigen Produkte verbleibt ein Rückstand, der neben dem Metall organische nichtflüchtige Anteile (Polyolefine?) enthält.
- d) Die Stoffbilanz stimmt innerhalb der experimentellen Fehler.

13.1 Hydrierung des "Bis(cyclooctadien)kobalthydrid" VII

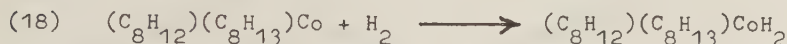
A. SACCO und M. ROSSI ³⁸⁾ haben vor kurzem ein Tris(triphenylphosphin)kobalt-trihydrid dargestellt. Die Einwirkung von Stickstoff lieferte Tris(triphenylphosphin)(N₂)kobalthydrid. Folgendes Gleichgewicht wurde beobachtet:



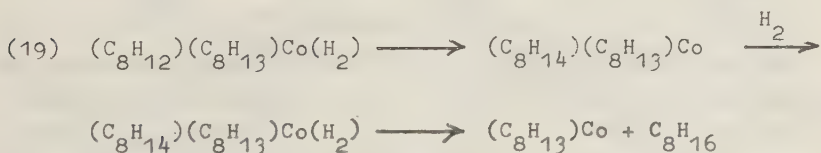
L = Triphenylphosphin

Analog kann man annehmen, daß der erste Schritt der Hydrierung des "Bis(cyclooctadien)kobalthydrids" VII darin besteht, daß ein

Wasserstoffmolekül eine freie Koordinationsstelle am Kobaltatom unter Bildung eines Cyclooctadien-(1,5)-cyclooctenylkobaltdihydrids anlagert:



Geht jetzt der Wasserstoff auf die Liganden über, so kann das Kobalt erneut Wasserstoff aufnehmen, der wiederum übertragen wird. Während dieser Wasserstoffübertragung wird das Kobalt offenbar als $C_8H_{13}Co$ Spezies in Lösung gehalten, so daß elementares Kobalt zunächst nicht abgeschieden wird. Bricht man die Hydrierung nach Aufnahme von etwa $1/3$ der berechneten Menge an Wasserstoff ab, bevor eine erste Metallabscheidung (Metallspiegel) erkennbar ist, so findet man in den flüchtigen Reaktionsprodukten Cyclooctan und Cycloocten im Verhältnis 4 : 1. Daraus muß man schließen, daß in einem ersten Hydrierungsschritt gebildetes Cycloocten sofort in einem weiteren Schritt durchhydriert wird, obwohl im Reaktionsgemisch die C_8H_{12} bzw. C_8H_{13} -Einheiten überwiegen. Die Gleichung (19) beschreibt dieses Verhalten summarisch:



In Abb. 26 sind die einzelnen möglichen Schritte aufgezeichnet worden; dabei soll keine Aussage über die Bindung des Wasserstoffs zum Kobaltatom gemacht werden.

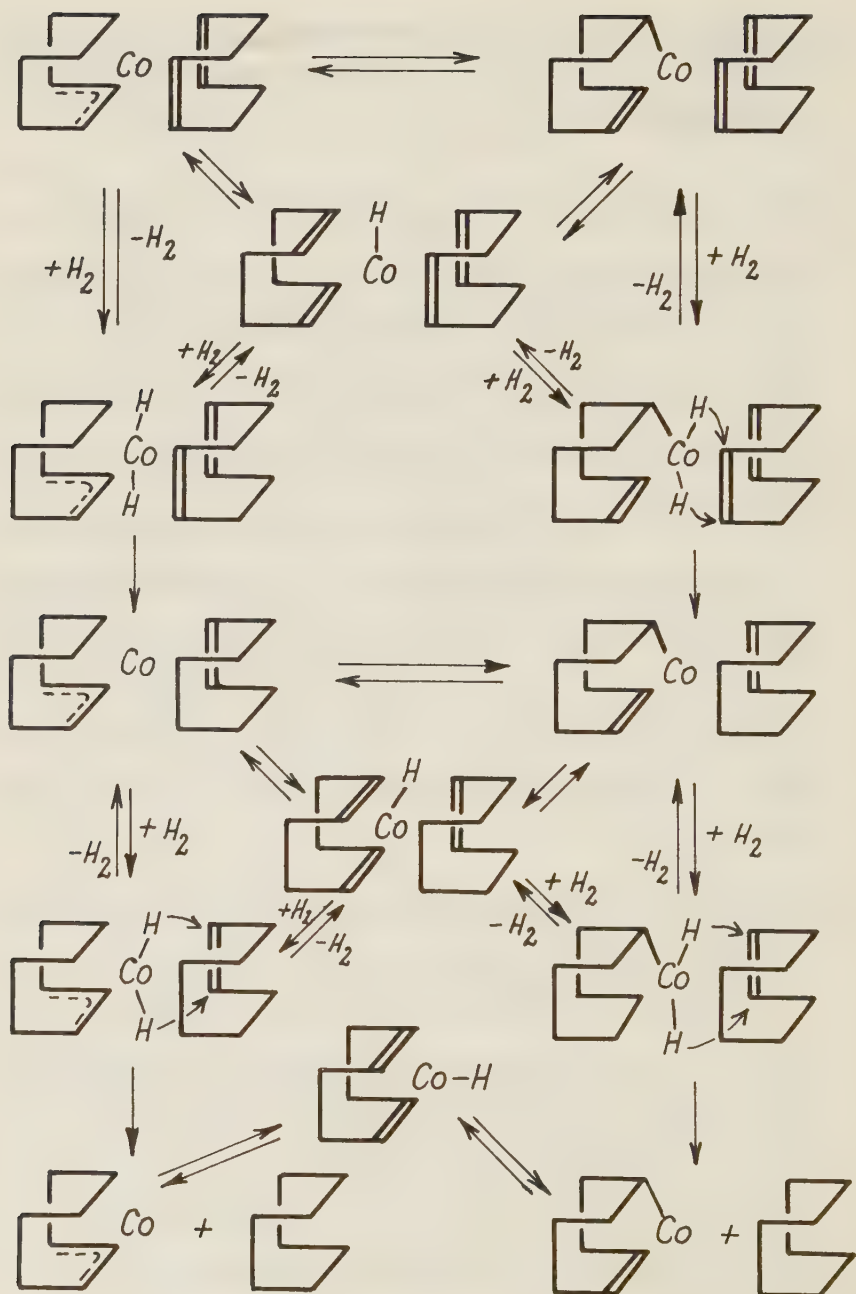
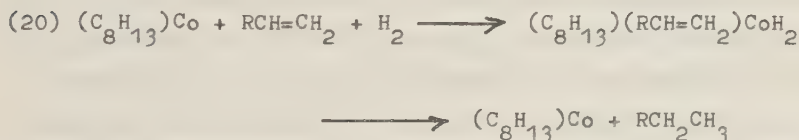


Abb. 26

Die Richtigkeit des oben angegebenen Reaktionsverlaufs wird durch das Ergebnis des folgenden Versuchs stark unterstützt. Überschüssiges Styrol (Molverhältnis: Styrol : Hydrid = 30 : 1) läßt sich, ohne daß während ca. 3/4 der H₂-Aufnahme sichtbar ein Metallspiegel gebildet wird, zu Äthylbenzol hydrieren, d.h. Wasserstoff kann auch katalytisch auf Olefine übertragen werden, ohne daß elementares Kobalt abgeschieden wird. Offensichtlich gilt die oben angegebene summarische Gleichung nicht nur für die Hydrierung der Liganden des Ausgangskomplexes sondern allgemein für die Übertragung von Wasserstoff auf Olefine durch die Spezies C₈H₁₃Co:



Dementsprechend lassen sich auch Cyclooctadien-(1,3) (Molverhältnis COD : Hydrid = 17:1) und Cyclooctadien-(1,5) (Molverhältnis COD : Hydrid = 25 : 1) weitgehend ohne Kobaltausscheidung zu Cyclooctan hydrieren. Beim Vergleich der entstandenen Hydrierungsprodukte fällt allerdings auf, daß Cyclooctadien-(1,3) ausschließlich Cyclooctan, Cyclooctadien-(1,5) dagegen neben Cyclooctan etwa 6 % Bicyclo(3.3.0)octan liefert. Dieser Befund läßt sich folgendermaßen erklären:

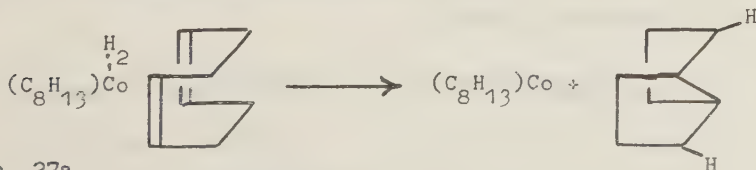


Abb. 27a

Im Zuge einer Nebenreaktion wird entweder Wasserstoff in 1,5-Stellung an das Cyclooctadien-(1,5) addiert, wobei gleichzeitig der

Ring abgeschnürt wird (Abb. 27a) oder aber ein σ -Cyclooctenylkobaltrest wird hydrierend abgespalten (Abb. 27b). Cyclooctadien-(1,3) bzw. ein σ -Cyclooctenylrest können einer solchen Abschnürung nicht unterliegen.

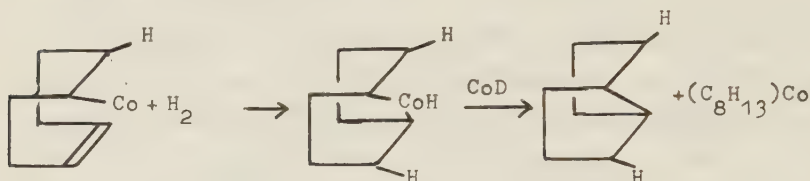
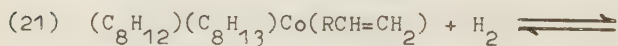


Abb. 27b

Das bei vollständiger Umsetzung als Rückstand anfallende metallische Kobalt bildet ein graues, fein verteiltes, pyrophores Pulver. Es war zu prüfen, ob dieses Metall eine besondere katalytische Wirksamkeit für Hydrierungen besitzt. Vergleichende Hydrierversuche haben gezeigt, daß die katalytische Aktivität des Metalls etwa 15mal geringer ist als die der Komplexe. Damit kann man ausschließen, daß ausgefallenes Kobalt einen entscheidenden Einfluß auf den Verlauf der Hydrierungen hat.

13.2 Hydrierung der "Bis(cyclooctadien)kobaltalkyle"

Es liegt nahe anzunehmen, daß die Hydrierung der Alkylkobaltkomplexe ebenfalls über das Hydrid verläuft, d.h. der erste Schritt sollte die Abspaltung bzw. die Verdrängung des Monoolefins durch Wasserstoff sein:



Alle weiteren Schritte folgen dann dem für das Hydrid VII angegebenen Reaktionsverlauf. Bemerkenswert ist, daß in diesem Fall das abgespaltene bzw. verdrängte Olefin nicht als Alkan wiederzufinden ist, d.h. neben der Hydrierung kommt es zu einer Polymerisation des Olefins.

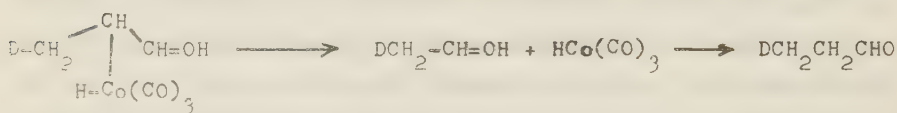
Existiert das Gleichgewicht 21, so sollte es möglich sein, durch Erhöhung des Partialdrucks an Olefin dessen Lage zugunsten des Olefinkomplexes zu verschieben und dadurch möglicherweise die Hydrierung zu erschweren. Tatsächlich setzt keine Reaktion ein, wenn man den Komplex mit einem Gemisch von z.B. Äthylen und Wasserstoff im Verhältnis 60:40 schüttelt. Von 1,48 Mol "Bis(cyclooctadien)kobaltäthyl" I wurden im Verlaufe von 8 Stunden weniger als 1/10 Mol Wasserstoff aufgenommen. Beim Molverhältnis 40:60 kam es zu einer langsamen Reaktion und anschließend fand man etwa die Hälfte des Äthylens als nichtflüchtigen Rückstand wieder. Aus der anderen Hälfte waren Äthan bzw. geringe Mengen n-Butan entstanden. Diese Versuche brachten nebenbei den sicheren Nachweis dafür, daß diese Kobaltkomplexe Olefine sehr leicht zu polymerisieren vermögen.

Im Widerspruch zu diesen Befunden steht die Tatsache, daß Styrol glatt hydriert werden kann, ohne daß eine Hemmung zu beobachten wäre. Offensichtlich geht Styrol nicht in das Gleichgewicht (21) ein. Damit stimmte überein, daß es nicht gelungen ist, ein entsprechendes $(\text{COD})_2\text{Co}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ zu isolieren (siehe Seite 17).

14. Deuterierungsversuche

Die bisher diskutierten Ergebnisse der Hydrierungsversuche ließen keinerlei Rückschluß darauf zu, ob bei der Hydrierung die neu in das Molekül eintretenden H-Atome in definierter Weise

gebunden werden oder ob ähnlich wie bei z.B. der Thermolyse Wasserstoffübertragungen stattfinden. Durch Deuterierung hoffte ich derartige Vorgänge nachweisen zu können. Ganz analog konnte A. V. GOETZ und M.J. ORCHIN (39) die Isomerisierung von Allylalkohol zu Propionaldehyd mit Hilfe von Tetracarbonylkobaltdeuterid aufklären. Sie stellten fest, daß der Isomerisierung ein Wasserstoff-Deuterium-Austausch über das Kobalt zugrunde liegt:



Unter der Voraussetzung, daß "Bis(cyclooctadien)kobaltäthyl" I aus einem Isomerengemisch Ia und Ib (Abb. 28) besteht und daß

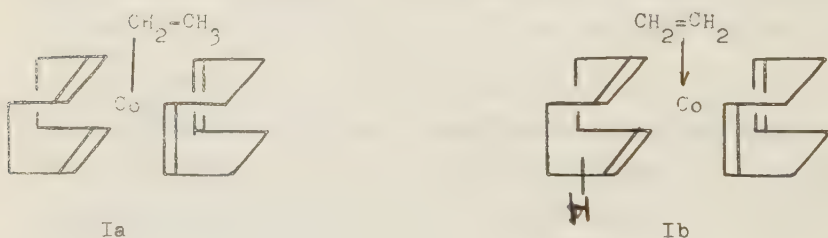
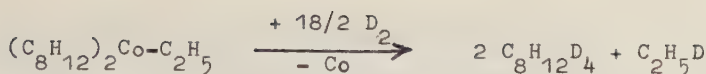
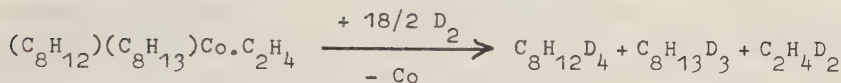


Abb. 28

keine Wasserstoffübertragungen stattfinden (Idealfall), sollte man folgende Deuterierungsprodukte erwarten:



Ia



Ib

Man sollte also ein Gemisch von d_1 und d_2 -Äthan bzw. von d_3 - und d_4 -Cyclooctan erwarten. Je nach dem Isomerenverhältnis Ia:Ib wird man einen Deuteriumgehalt zwischen 1 und 2 für das Äthan, bzw. zwischen 3,4 und 4 für das Cyclooctan finden.

Nimmt man andererseits an, daß Wasserstoffübertragungen stattfinden können, dann sollte man ein statistisches Gemisch von d_0 - bis d_7 -Äthan bzw. von d_0 - bis d_{16} -Cyclooctan finden. Nach wie vor müßte der Deuteriumgehalt im Äthan zwischen 1 und 2 und im Cyclooctan zwischen 3,5 und 4 liegen (statistischer Fall).

Die Ergebnisse zweier Deuterierungen (in festem und in gelöstem Zustand) geben die Tabellen 4 und 5 wieder und im Vergleich dazu die berechneten Fälle (ideal und statistisch).

	Zusammensetzung der Gasphase nach der Deuterierung				
	D ₂	HD	H ₂	Deuteriumverteilung im Äthan	Deuteriumgehalt im Äthan
Idealfall	100	0	0	d_1 - und d_2 -Äthan	zwischen 1 und 2
Statistischer Fall	100	0	0	d_0 - bis d_6 -Äthan	zwischen 1 und 2
gefunden in festem Zustand	64	30	6	d_0 - bis d_6 -Äthan	konnte nicht ausgewertet werden
gefunden in gelöstem Zustand	64	29	7	d_0 - bis d_6 -Äthan	2,48

Tabelle 4

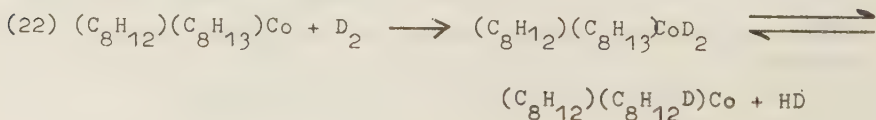
	Zusammensetzung des Cyclooctans nach der Deuterierung	
	Deuteriumverteilung im Cyclooctan	Deuteriumgehalt im Cyclooctan
Idealfall	d ₃ - und d ₄ -Cyclooctan	zwischen 3,5 und 4
Statistischer Fall	d ₀ - bis d ₁₆ -Cyclooctan	zwischen 3,5 und 4
gefunden in festem Zustand	d ₀ - bis d ₁₂ -Cyclooctan	3,05
gefunden in gelöstem Zustand	d ₀ - bis d ₁₀ -Cyclooctan	3,30

Tabelle 5

Aus den Tabellen geht klar hervor, daß die gefundenen Werte weder dem Ideal- noch dem statistischen Fall entsprechen. Außerdem stimmen die gefundenen prozentualen Deuteriumverteilungen nicht mit den aufgrund der Statistik errechneten überein (Abb. 29; siehe auch experimentellen Teil). Um diese Ergebnisse deuten zu können, ist man gezwungen anzunehmen, daß die Deuterierung nicht nur dem schon für die Hydrierung angegebenen Reaktionsverlauf folgt, sondern daß zusätzliche Vorgänge eine Rolle spielen, die Abspaltungs- bzw. Übertragungsreaktionen beinhalten.

a) Abspaltungsreaktion:

Da nach der Deuterierung in der Gasphase HD bzw. H₂ nachzuweisen sind, muß man annehmen, daß aus einem primär gebildeten Kobaltdideuterid nach einem Wasserstoff-Deuteriumaustausch HD bzw. sogar H₂ abgespalten werden:



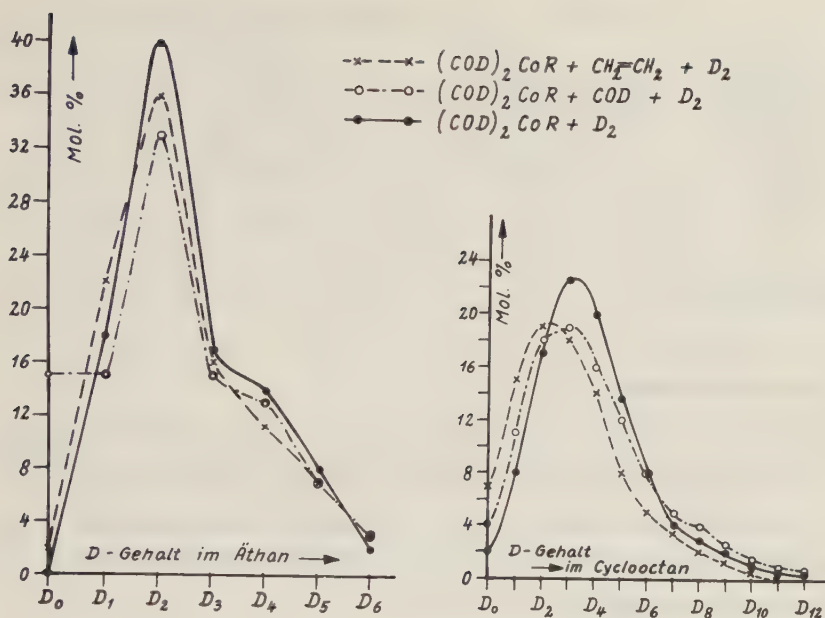


Abbildung 29

Es ist darauf hinzuweisen, daß dieser Vorgang nur eine einzige freie Koordinationsstelle benötigt. Es wäre daher denkbar, daß man auf diesem Wege aus "Bis(cyclooctadien)kobalthydrid" "Bis-(cyclooctadien)kobaltdeuterid" herstellen könnte. In einem Versuch wurde eine Deuterierung nach der Hälfte der D₂-Aufnahme abgebrochen. Aus der Lösung konnten Kristalle isoliert werden, deren Co-Gehalt und IR-Spektrum dem Hydrid entsprachen. Laut Massenspektrum konnte jedoch keine höhere Masse als 276 (entsprechend $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{CoH}$) nachgewiesen werden. Demnach kann offensichtlich ein H-D-Austausch erst stattfinden, wenn die $(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{Co}$ -Spezies freigesetzt wird (Abb. 30).

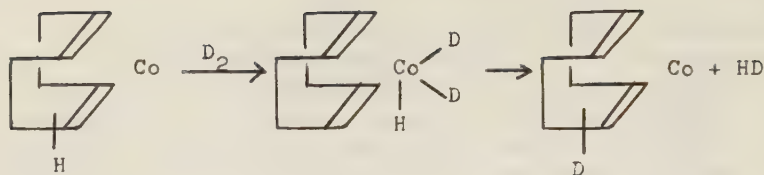
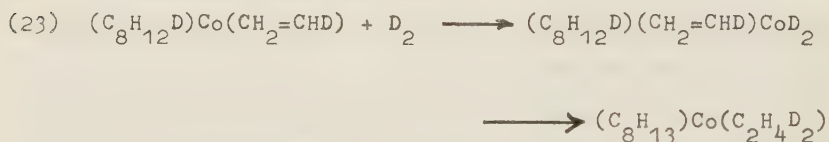


Abbildung 30

b) Übertragungsreaktion:

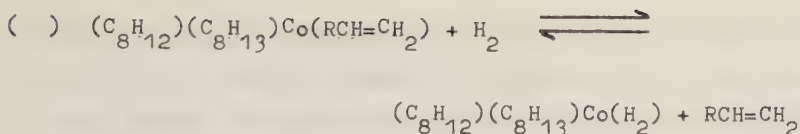
Im Cyclooctan findet man zu wenig und im Äthan zu viel Deuterium. Möglicherweise liegt dem eine Übertragungsreaktion zugrunde, bei der bevorzugt H-Atome vom komplexgebundenen Olefin auf den Achtring hin übergehen. Durch folgendes Schema könnte der Verlauf der Übertragung wiedergegeben werden:



Es ist zu berücksichtigen, daß diese Übertragungen nur unter der Voraussetzung stattfinden können, daß zwei freie Koordinationsstellen zur Verfügung stehen, d.h. es muß eine $(C_8H_{13})Co(Olefin)$ -Spezies freigesetzt werden.

Bei diesen Deuterierungsversuchen konnten bis zu 20 % d.Th. an Äthan nachgewiesen werden, d.h. bis zu 10 mal so viel wie bei normaler Hydrierung, was vermutlich auf einen Isotopeneffekt zurückzuführen ist.

Man könnte vermuten, daß das Gleichgewicht (21):



nach links verschoben wird, wenn man mit Deuterium arbeitet. Damit in Übereinstimmung steht, daß die Deuterierungen allgemein vier bis fünfmal langsamer verlaufen als die entsprechenden Hydrierungen. Wie bereits erwähnt, scheinen diese Reaktionen erst dann zu laufen, wenn eine koordinativ stark ungesättigte Co-Spezies auftritt. Um diese Nebenreaktionen zu unterdrücken, wurde überschüssiges Olefin bzw. Cyclooctadien-(1,5) angeboten, d.h. die freigesetzte Co-Spezies sollte rasch abgefangen werden.

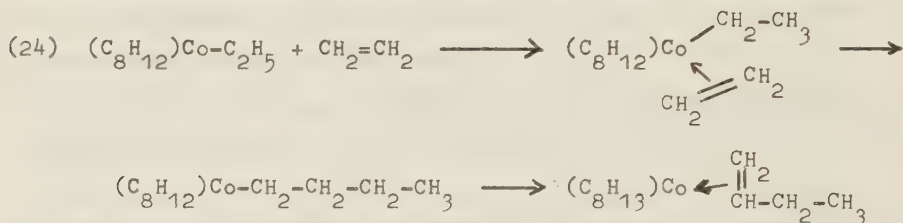
14.1 Deuterierung in Gegenwart von überschüssigem Cyclooctadien-(1,5)

Setzt man "Bis(cyclooctadien)kobaltäthyl" I in Gegenwart von überschüssigem Cyclooctadien-(1,5) mit Deuterium um, so stellt man fest, daß die Deuterierung langsamer verläuft. Die Untersuchung der Gasphase nach Beendigung der Deuterierung zeigt, daß 67 % d.Th. an Äthan und geringe Mengen an n-Butan entstanden sind. Hiermit liegt also zum ersten Male ein einwandfreier chemischer Nachweis für die Anwesenheit einer Äthylgruppe bzw. eines Äthylenmoleküls im Ausgangskomplex vor.

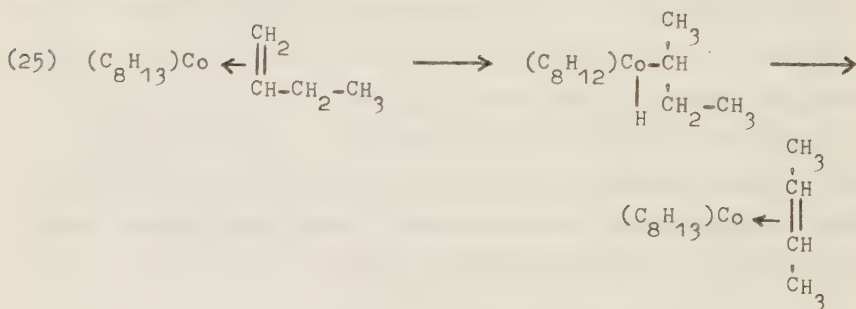
14.2 Deuterierung in Gegenwart von Äthylen ($C_2H_4:D_2 = 25:75$)

Das n-Butan, das bei der Deuterierung in Gegenwart von Cyclooctadien-(1,5) in nicht unbeträchtlichen Mengen anfällt, kann auf zwei Wegen und zwar durch Verknüpfung von zwei Äthylresten oder durch Hydrierung bzw. Deuterierung eines durch Dimeri-

sation von Äthylen gebildeten Butens entstehen. Die zweite Möglichkeit scheint die wahrscheinlichere zu sein, denn bei einem Versuch, bei dem ein Gemisch von Deuterium und Äthylen (75:25) eingesetzt und die Reaktion nach der Hälfte der D_2 -Aufnahme unterbrochen wurde, fand ich in der Gasphase, neben Äthan und n-Butan, 3 % eines Gemisches von trans- und cis-Buten-(2). Die Dimerisation des Äthylens könnte folgendermaßen und damit ähnlich wie die entsprechenden aluminiumorganischen Reaktionen ablaufen:



Das zunächst gebildete Buten-(1) wird in einem weiteren Schritt zu trans- und cis-Buten-(2) isomerisiert:



Zum Abschluß dieses Kapitels möchte ich die wichtigsten Ergebnisse der Hydrierungs- bzw. Deuterierungsversuche zusammenfassen:

Die "Bis(cyclooctadien)kobaltkomplexe" bilden eine neue Klasse von in homogener Phase anwendbaren Hydrierungskatalysatoren, die anscheinend wirksamer als metallisch ausgeschiedenes Kobalt sind.

Entscheidend für den Reaktionsverlauf scheint eine relativ stabile $\text{CoC}_8\text{H}_{13}$ -Spezies mit koordinativ ungesättigtem Kobalt zu sein, auf deren Auftreten vermutlich auch die Polymerisation des Äthylens zurückzuführen ist.

15. Physikalische Untersuchungen

Die Gültigkeit der aufgrund chemischer Befunde postulierten Strukturen konnte durch die Ergebnisse physikalischer Untersuchungen zusätzlich unterstützt werden.

15.1 ESR-Spektren

Alle dargestellten Komplexe sollten diamagnetisch sein. Dementsprechend weist z.B. eine frisch hergestellte Lösung eines "Bis(cyclooctadien)kobaltalkyls" praktisch kein ESR-Signal auf. Gealterte Proben liefern Signale; so weist z.B. das "Bis(cyclooctadien)kobaltäthyl" ein Signal der Linienbreite 300 Gauss mit einem g-Faktor = 2,17 auf. Mangels Vergleichsmaterial konnte nicht entschieden werden, ob das Signal von metallischem Kobalt oder sonstigen Zersetzungsprodukten des Komplexes stammt.

15.2 NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren aller Bis(cyclooctadien)kobaltkomplexe weisen drei nicht aufgespaltene Multipletts bei ca. 5τ , 7τ und 9τ auf, die der Lage nach Olefinprotonen bzw. Protonen von π -Allylgruppen sowie Protonen von CH_2 -Gruppen in Allylstellung und Paraffinprotonen entsprechen. Eine weitere Auflösung dieser Multipletts gelang nicht. J. CHATT³³⁾ hat ähnliche Beobachtungen beim Bis[(bis-dimethylphosphin)äthan]ruthenium(0) gemacht.

15.3 IR-Spektren

Alle Spektren von Verbindungen, die nur zweimal umkristallisiert wurden, weisen schwache Banden zwischen 1600 und 1500 cm^{-1} auf, die jedoch verschwinden, wenn man zwei weitere Male umkristallisiert hat, wobei sich übrigens der Co-Gehalt nicht ändert. Wahrscheinlich sind die Banden auf Spuren von Acetylacetonaten zurückzuführen.

Die Spektren der verschiedenen "Bis(cyclooctadien)kobaltalkyle" sind weitgehend identisch (siehe Abb. 31). Sie zeigen alle bei 1315 cm^{-1} eine scharfe Bande, die auch typisch für das Bis[π -cyclooctadien-(1,5)]nickel(0) ist und die vermutlich vom komplexgebundenen Cyclooctadien-(1,5) stammt. Das Spektrum des "Bis(cyclooctadien)kobalthydrids" weist zusätzlich eine Absorption bei 1090 cm^{-1} .

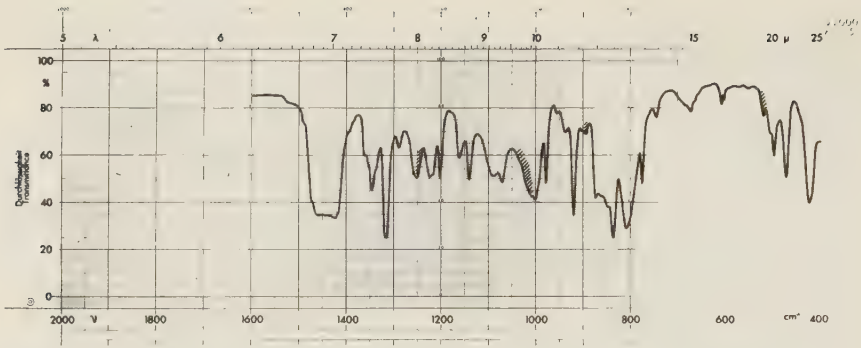
Eine Aufspaltung des sonst stets überdeckten Bereiches bei $1.500\text{--}1.400\text{ cm}^{-1}$ gelang bei der Aufnahme des Cyclooctadiencyclooctenylkobaltmonocarbonyl VIII im KBr-Preßling. Zwei Banden und zwei Schultern treten bei 1.480 und 1.440 bzw. bei 1.470 und 1.432 cm^{-1} auf. Durch Vergleich mit den Spektren von Bis(cyclooctadien)nickel(0) (Bande bei 1.425 cm^{-1}) und von Bis(π -cyclooctenyl)nickel(0) (Bande bei 1.470 cm^{-1}) kann mit Vorbehalt angenommen werden, daß die Banden bei 1480 bzw. bei 1.470 cm^{-1} von π -Cyclooctenyl- bzw. σ -Cyclooctenylgruppen stammen. Die Schwingungen bei 1.440 und 1.432 cm^{-1} sollten dann vom komplexgebundenen Cyclooctadienmolekül stammen. Die bei 1.937 cm^{-1} erscheinende CO-Schwingung liegt für eine Carbonylgruppe sehr langwellig. Ebenfalls langwellig verschobene Carbonylschwingungen wurden im Vergleich mit ähnlichen Verbindungen ⁴⁰⁾ z.B. π -Allylkobalttricarbonyl bzw. π -Allyl-triphenylphosphin-kobaltdicarbonyl für Cyclooctenylkobalttricarbonyl IX und Cyclooctenyltriphenylphosphin-

kobaltdicarbonyl X gefunden (Tabelle 6):

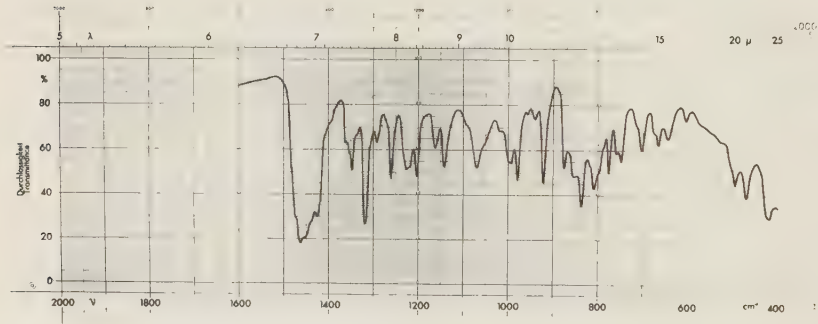
Verbindung		Banden bei				Verschiebung
$(C_8H_{13})Co(CO)_3$	IX	2.030	1.960	1.905	1.865	-
$(\pi-C_3H_5)Co(CO)_3$		2.120	2.060	2.010		- 100 cm^{-1}
$(C_8H_{13})Co(CO)_2(TPP) X$		1.975	1.922			
$(\pi-C_3H_5)Co(CO)_2(TPP)$		2.000	1.947			- 25 cm^{-1}

Tabelle 6 - TPP = Triphenylphosphin

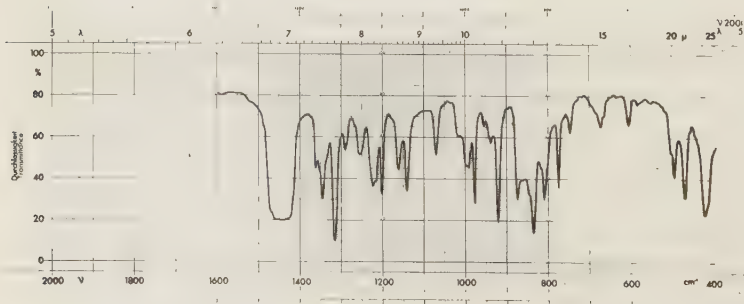
Im Spektrum des Cyclooctenyl-kobalttricarbonyl ist der Bereich $1.500 - 1.400 \text{ cm}^{-1}$ in zwei intensive Bandengruppen bei 1.482 und 1.440 cm^{-1} aufgelöst. Auffallend war die Ähnlichkeit mit dem Spektrum von Bis(π -cyclooctenyl)nickel. Folgende Banden treten in beiden Spektren auf: 1.440 , 1.350 , 1.255 , 1.220 , 1.160 , 1.000 , 965 , 830 und 765 cm^{-1} . Alle diese Banden haben im Spektrum des Kobaltkomplexes um ca. 15 cm^{-1} nach kürzeren Wellen hin verschobene Trabanten, die im Intensitätsverhältnis 1:2 bis 1:3 auftreten. Diese Trabanten stammen möglicherweise von der σ -Cyclooctenylform. Die oben angegebenen Banden treten - ebenfalls in den Spektren der "Bis(cyclooctadien)kobaltalkyle" auf.



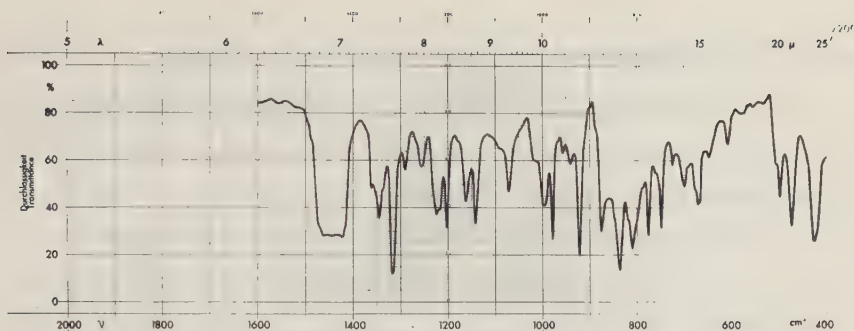
"Bis(cyclooctadien)kobalthydrid" VII



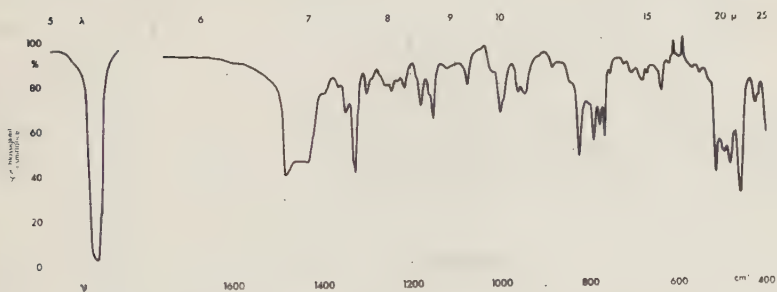
"Bis(cyclooctadien)kobaltäthyl" I



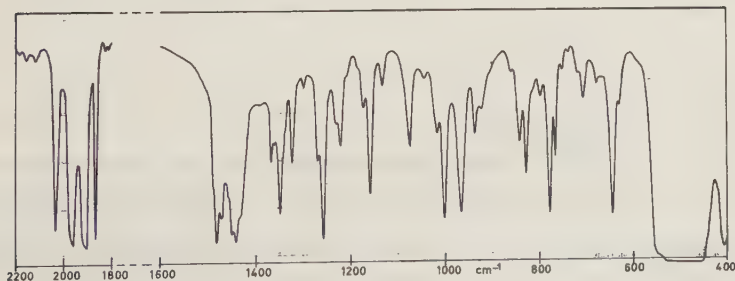
"Bis(cyclooctadien)kobaltpropyl" II



"Bis(cyclooctadien)kobaltbutyl" III



Cyclooctadien-cyclooctenylkobaltmonocarbonyl VIII



Cyclooctenylkobalttricarbonyl IX

15.4 Massenspektren

Die Aufklärung der Konstitution der neuen Komplexe hat im Laufe der Arbeit immer wieder wesentliche Impulse durch die Untersuchung der jeweiligen Massenspektren erhalten. Eine Gegenüberstellung der massenspektrometrischen und der chemische Befunde scheint daher im folgenden angebracht zu sein. Bei der Diskussion der Massenspektren soll nur das Auftreten bestimmter Peaks registriert werden, ohne daß Aussagen über mögliche Zerfallsmechanismen gemacht werden.

15.4.1. Das Spektrum von Cyclooctadien-cyclooctenyl-kobalt-monocarbonyl

Das Spektrum dieses Komplexes (Abb. 32) wurde mit Hilfe eines Direkteinlaßsystems gemessen. Zusätzlich wurde die Probe vor der Messung tiefgeköhlt, um vorzeitige Zersetzung zu vermeiden. Ein Vergleich der Spektren zeigt, daß sich dieser Komplex nach Abspaltung von CO wie das Hydrid verhält. Zu bemerken ist, daß offensichtlich keine Wasserstoffatome abgespalten werden, solange die CO-Gruppe noch gebunden ist.

15.4.2 Die Spektren von $(C_8H_{12})_2CoH$ VII, $(C_8H_{12})_2CoC_2H_5$ I und $(C_8H_{12})_2Co-i-C_4H_7$ IV

Die Spektren dieser Komplexe (Abb. 32) wurden mit verschiedenen Ionisierungsenergien aufgenommen, dennoch konnte in keinem Fall ein Molekülpeak gefunden werden. Berücksichtigt man die jeweiligen Anregungsenergien, so kann man folgende, die Stärke der Bindungen zwischen Ligand und Kobaltatom wiedergebende Rei-

henfolge aufstellen: Co-Olefin $<$ CO-Co $<$ COD-Co $<$ C₈H₁₃Co. Diese Reihenfolge entspricht in gewissem Sinne auch den chemischen Befunden.

15.4.3 Vergleich zwischen massenspektrometrischen und chemischen Befunden

In Tabelle 7 wurden die wichtigsten Massen und ihre entsprechenden chemischen Deutungen zusammengestellt:

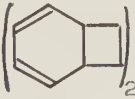
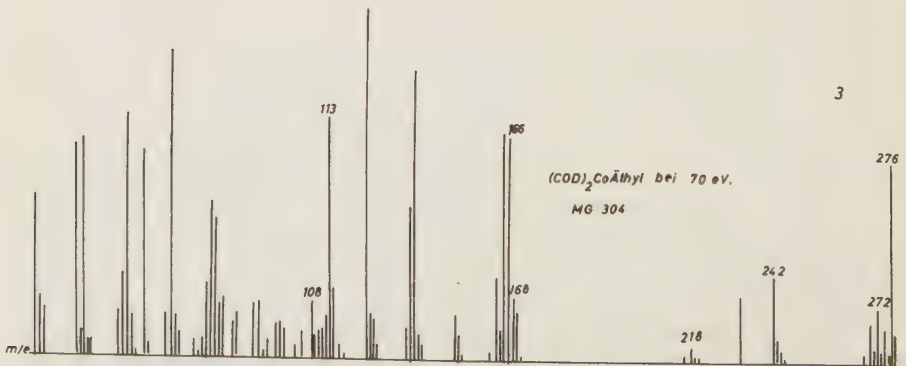
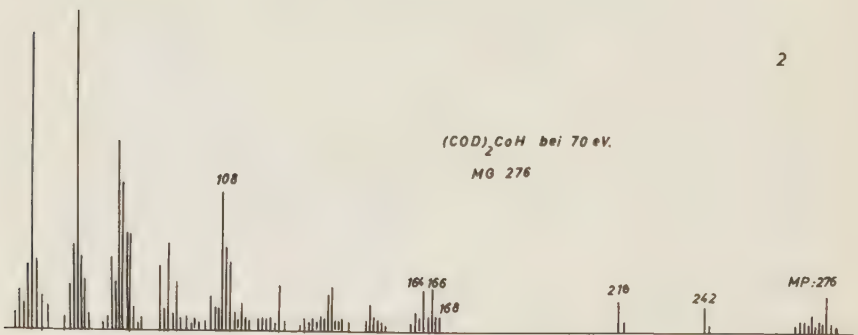
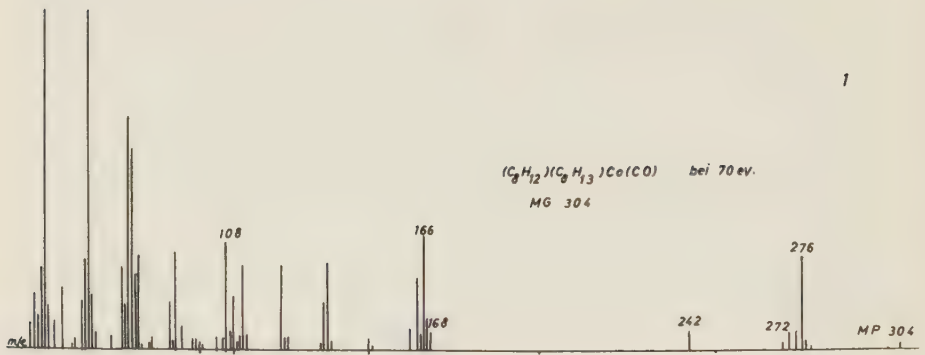
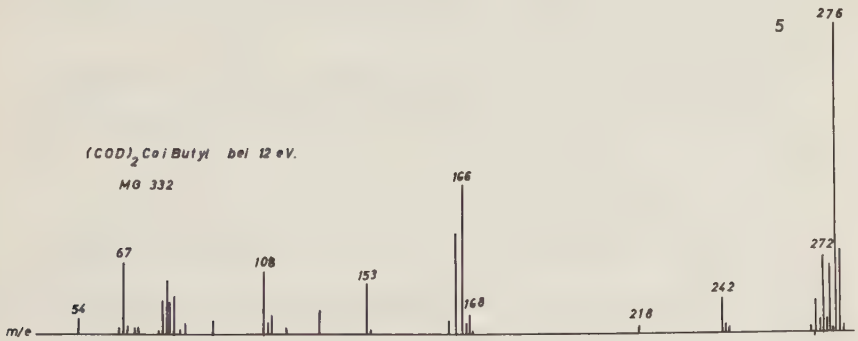
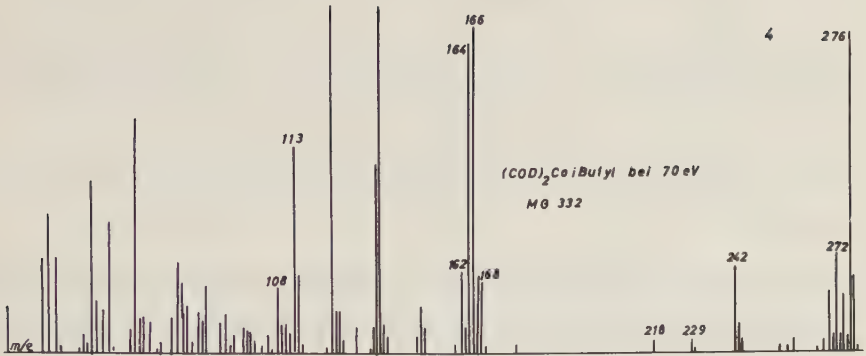
m/e	Brutto	Abspaltung von	aus	Chemischer Vorschlag	Entsprechende che- mische Befunde
276	C ₁₆ H ₂₅ Co	Olefin	MP	(C ₈ H ₁₂) ₂ CoH	"Bis(cyclooctadien)- kobalthydrid"
274	C ₁₆ H ₂₃ Co	H ₂	276		H ₂ bzw. HD-Abspaltung bei Deuterierung
272	C ₁₆ H ₂₁ Co	H ₂	274		Nachweis von Bicyclo- (4,2,0)octadien-(2,4) bei der Thermolyse
168	C ₈ H ₁₃ Co	C ₈ H ₁₂	276		Zwischenstufe (C ₈ H ₁₃)Co allgem. Abspaltung von COD-(1,5)
166	C ₈ H ₁₁ Co				
164	C ₈ H ₉ Co	H ₂	166		
218	C ₁₆ H ₂₆			C ₈ H ₁₃ -C ₈ H ₁₃	Nachweis von Cyclooc- tenylcycloocten, Um- setzung mit Acetyl- aceton

Tabelle 7

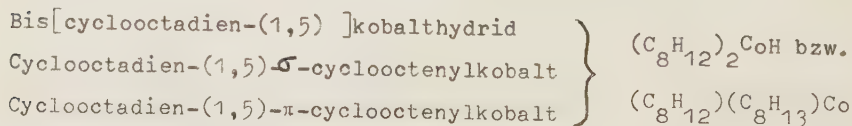
An dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. D. Henneberg und Herrn K. Casper nochmals sehr herzlich danken. Der engen Zusammenarbeit mit diesen Herren verdanke ich wesentliche Anregungen für die Auswertung der experimentellen Ergebnisse.

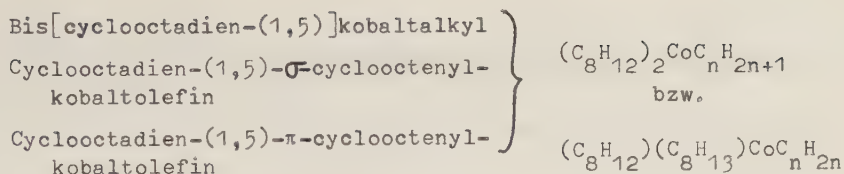




Z u s a m m e n f a s s u n g

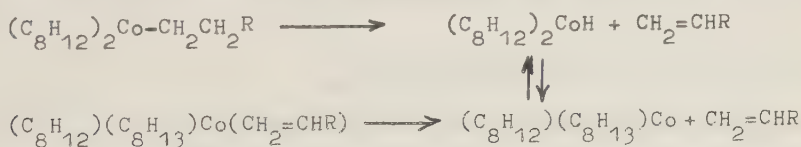
1. Durch Reduktion von Kobaltacetylacetonat mit Aluminiumtrialkylen AlR_3 (mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$ und $i\text{-C}_4\text{H}_9$) in Gegenwart von überschüssigem Cyclooctadien-(1,5) lassen sich "Bis(cyclooctadien)kobaltalkyle" in kristallisierter Form darstellen.
2. Mit Aluminiumtrimethyl bleibt die Reaktion auf der Stufe eines Zwischenkomplexes, vermutlich eines Cyclooctenyl-methyl-kobalt-acetylacetonats stehen.
3. Die Reduktion mit Diäthylaluminiumhydrid ermöglicht die Darstellung von "Bis(cyclooctadien)kobalthydrid".
4. "Bis(cyclooctadien)kobaltalkyle" können durch Anlagerung von Olefinen an "Bis(cyclooctadien)kobalthydrid" gewonnen werden.
5. Der Alkylrest R läßt sich im Zuge der üblichen Umsetzungen nur in minimaler Ausbeute nachweisen. Eine sichere Nachweismöglichkeit wurde in der Deuterierung in Gegenwart von überschüssigem Cyclooctadien gefunden.
6. Die Umsetzung mit Neutralliganden L führt unter Abspaltung von Cyclooctadien-(1,5) zu Cyclooctenyl-Kobalt- L_3 -Komplexen.
7. Die chemischen Eigenschaften der Komplexe lassen auf folgende Strukturen schließen:





8. Die verschiedenen Formen können sich offensichtlich leicht in einander umlagern.

9. Gleichgewichte folgender Art scheinen von Wichtigkeit zu sein:



Die beobachteten Isomerisierungs-, Ringabschnürungs-, Hydrierungs- und Polymerisationsreaktionen deuten darauf hin.

10. Der beobachtete Ablauf der verschiedensten Reaktionen läßt sich deuten, wenn man annimmt, daß eine relativ stabile, aber sehr reaktionsfähige Zwischenstufe $C_8H_{13}Co$ auftritt.
11. Die neuen Komplexe können als Katalysatoren für die Hydrierung von Olefinen in homogener Phase eingesetzt werden. Die $C_8H_{13}Co$ -Spezies scheint als H_2 -Überträger zu wirken.
12. Die eingehende Diskussion der Massenspektren der neuen Kobaltkomplexe eröffnet gewisse Parallelen zwischen Bruchstückbildung und chemischem Verhalten.

Experimenteller Teil

1. Arbeitsmethode und Analysenverfahren

1.1 Abkürzungen:

$(\text{COD})_2\text{CoR}$ für "Bis(cyclooctadien)kobaltalkyle"

$(\text{COD})_2\text{CoH}$ für "Bis(cyclooctadien)kobalthydrid"

C_8H_{14} für Cycloocten

C_8H_{16} für Cyclooctan

$\text{COD}-(1,5)$ für Cyclooctadien-(1,5)

$\text{COD}-(1,3)$ für Cyclooctadien-(1,3)

$\text{COD}-(1,4)$ für Cyclooctadien-(1,4)

$\text{Co}(\text{Ac})_2$ für Kobalt(II)-acetylacetonat

$\text{Co}(\text{Ac})_3$ für Kobalt(III)acetylacetonat

GC-Analyse für gaschromatographische Analyse

1.2 Allgemeine Hinweise:

Wegen der Empfindlichkeit der meisten verwandten bzw. dargestellten Verbindungen gegenüber Sauerstoff und Wasser mußten alle Operationen unter Argon als Schutzgas durchgeführt werden ⁴¹⁾.

Die Lösungsmittel (Pentan, Toluol, Äther) wurden vorgetrocknet und unter Argon in Umlaufdestillationsapparaturen über Kaliumnatriumlegierung entwässert und von Sauerstoffspuren befreit. Kohlenmonoxyd und Olefine wurden in einer mit Monoäthoxyaluminium-diäthyl gefüllten Waschflasche von Luft- und Feuchtigkeitsspuren befreit. Kobalttrisacetylacetonat wurde aus CoCO_3 , Acetylaceton und P_2O_5 nach Inorganic Syntheses ⁴²⁾ dargestellt, aus einem Benzol-

Petroläthergemisch umkristallisiert und bei 10^{-4} Torr vier Stunden getrocknet.

1.3 Analysenverfahren

1.3.1 Bestimmung des Co-Gehaltes

Man wägt 50 bis 200 mg der zu analysierenden Verbindung in ein ca. 30 ccm fassendes Kölbchen ein, löst in Äther, zersetzt unter Zugabe von 5 ccm 5n-Salzsäure und einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd (30 %ig) und rührt solange, bis die organische Phase farblos geworden ist. Nach Verdünnen mit 5 bis 10 ccm Wasser wird die organische Phase mit Hilfe einer Fortuna-Pipette entfernt. Die rosa wässrige Lösung wird dreimal mit je 10 ccm Äther extrahiert, quantitativ in einen 500 ccm Erlenmeyer überführt und zur Entfernung der Ätherreste und Zerstörung des Wasserstoffperoxyds kurz gekocht, abgekühlt und mit Komplexon III (0,01 M) folgendermaßen titriert: Zu der wässrigen Lösung werden 0,5 bis 1 g Natriumacetat und 2-3 Spatelspitzen Murexid gegeben. Zu der jetzt orangefarbenen Kobaltsalzlösung wird halbkonzentriertes Ammoniak solange zugetropft, bis die Farbe eben nach hellgelb umschlägt. Anschließend wird der Co-Wert durch Titration bis zum Umschlagpunkt nach violett ermittelt.

1.3.2 Molekulargewichtsbestimmungen

Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol gemessen. Nach der Gleichung

$$M.G. = \frac{5,1 \times E \times 1000}{B \times \Delta T}$$

erhält man das Molekulargewicht, wobei E die in B g Benzol gelöste Menge der Verbindung und ΔT die Differenz der Erstarungspunkte des Benzols ist.

1.3.3 Protonolyse

Die zu protonolisierenden Verbindungen werden in ein ca. 30 ccm fassendes Gefäß eingewogen und mit entlüftetem 2-Äthylhexanol zersetzt. Das freigesetzte Gas wird anschließend ausgeheizt und in einer mit Quecksilber gefüllten Bürette aufgefangen. Eine Probe des Gases wird jeweils routinemäßig massenspektrometrisch untersucht. Falls die Gasentwicklung nicht zu berücksichtigen ist, wird die Probe unter Rückfluß von absolutem Äthanol ein bis zwei Stunden gekocht. Dann werden die flüchtigen Anteile bei ca. 10^{-2} Torr abdestilliert und in einer vorher gewogenen Kühlfalle bei -190°C aufgefangen. Der Rückstand wird mit absolutem Aceton versetzt und unter Rühren suspendiert und auf einer G_3 -Fritte abfiltriert. Nach Auswaschen mit Aceton wird das erhaltene Kobaltalkoholat bei 10^{-2} Torr getrocknet. Das Kondensat und die Acetonphase werden anschließend gaschromatographisch analysiert.

1.3.4 Hydrierungen bzw. Deuterierungen

In einem Gefäß, dessen Volumen vorher bestimmt wird, wird die Probe und falls nötig das Lösungsmittel eingewogen. Das Gefäß wird evakuiert und anschließend das Vakuum ohne Rühren mit Wasserstoff bzw. Deuterium aufgehoben. Falls notwendig wird die Verbindung mit einem Magneten solange gemahlen, bis die Wasserstoff- bzw. Deuteriumaufnahme beginnt. Meistens erfolgt rasche Aufnahme, und man beobachtet eine kräftige Wärmetönung. Falls nötig wird mit Eis gekühlt. Nach einer gewissen Zeit, allgemein nach Aufnahme von $2/3$ der theoretischen Menge, entfärbt sich die Lösung unter Kobaltausscheidung. Falls erforderlich wird die Gasphase in eine auf 10^{-4} Torr evakuierte Ampulle überführt und massenspektrometrisch untersucht. Die entstandene Flüssigkeit wird anschließend in eine kleine, vorher gewogene, auf -190°C gekühlte Falle über eine einfache Brücke abdestilliert. Nachher werden

Kondensat und fester Rückstand ausgewogen. Durch GC-Analyse wird die Zusammensetzung des Kondensats bestimmt.

1.3.5 Thermische Zersetzungen

Um eventuelle Nebenreaktionen zu vermeiden, wurden die thermischen Zersetzungen meistens unter Vakuum (10^{-2} Torr) durchgeführt. Der Apparat besteht aus einem Gefäß, das die eingewogene Verbindung enthält und das über eine Brücke an eine gewogene Kühlfalle angeschlossen ist. Bei Raumtemperatur wird auf 10^{-2} Torr evakuiert, die Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff gekühlt und das Reaktionsgefäß im Ölbad zwei Stunden auf $120-140^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Die Temperatur, bei der die Zersetzung beginnt, wurde jeweils annähernd bestimmt.

2. "Bis(cyclooctadien)kobaltalkyle" (I bis V) bzw. "-hydrid" (VII)

2.1 Darstellung

Folgende Darstellungsmethode wurde allgemein für die Cyclooctadienkobaltkomplexe verwendet. In einem Dreihalskolben, der mit einem Dosiertrichter und einem Rührer ausgerüstet war, wurden $\text{Co}(\text{Ac})_3$, COD-(1,5) und Pentan als Lösungsmittel vorgelegt (Mengen und Molverhältnisse sind in Tabelle 1 angegeben). In das Gemisch wurde unter kräftigem Rühren bei -20°C eine Lösung der Aluminiumverbindung in Pentan innerhalb von 1-2 Stunden zutropft. Die anfangs grünen Suspensionen färbten sich tiefbraun, ohne daß eine merkliche Kobaltausscheidung auftrat. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung während einer Nacht ohne weitere Kühlung gerührt und anschließend bei Raumtemperatur auf einer G_3 -Fritte filtriert, um nicht umgesetztes $\text{Co}(\text{Ac})_3$ und entstandenes $\text{Al}(\text{Ac})_3$ abzutrennen. Das Filtrat wurde auf ein Viertel ein-

geengt. Bei -80°C und langsamem Rühren scheiden sich schwarze klebrige Kristalle aus. Falls nötig wurde die Kristallisation durch Animpfen beschleunigt. Das klebrige Kristallinat ließ sich nicht ohne weiteres abfiltrieren, darum wurde dekantiert und die Mutterlauge bei -80°C mit Hilfe eines Glashebers entfernt. Durch Zugabe von frischem Pentan wurden die Kristalle bei Raumtemperatur wieder gelöst und erneut bei -80°C zur Kristallisation gebracht. Nach drei Stunden wurde der gebildete Niederschlag bei -80°C auf einer G_3 -Fritte isoliert, getrocknet und aus Pentan umkristallisiert. Die so erhaltene Menge wurde bei -80°C mit wenig Lösungsmittel ausgewaschen und anschließend bei 10^{-2} Torr 3 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet (Bruttoausbeute). Um ein vollkommen reines Produkt zu erhalten, ist erneutes Umkristallisieren erforderlich. Die Ausbeute wurde auf umgesetztes Kobaltacetylacetonat berechnet. In Tabelle 1, 2 und 3 sind die Darstellungen, die Co-Analysen und die MG-Bestimmungen zusammengestellt. Die IR-Spektren sind im allgemeinen Teil (Abb. 31) angegeben.

R =	(COD) ₂ CoR mg	Komplexonverbrauch ccm	Faktor	gef. % Co	ber. % Co
Wasserstoff VII	130,5	47,4	0,586	21,3	21,3
Äthyl I	137,8	45,7	0,587	19,4	19,4
Äthyl I	77,9	25,7	0,586	19,4	19,3
n-Propyl II	87,3	27,5	0,587	18,5	18,4
n-Butyl III	105,6	31,9	0,587	17,8	17,65
i-Butyl IV	99,95	30,4	0,586	17,8	17,8
n-Octyl V	135,4	28,9	0,587	12,5	15,2
$\text{Ac}(\text{C}_8\text{H}_{13})_2\text{CoCH}_3$ VI	62,4	22,3	0,586	20,5	21,0

Tabelle 2: Kobaltanalysen

(COD) ₂ CoR R =	Co(Ac) ₃ g	COD-(1,5) ccm Mol	% Über- schuß	ALR ₃ ccm	bzw. ALR ₂ H Mol	ALR ₂ H % Über- schuß	(COD) ₂ CoR bzw. (COD) ₂ CoH	(COD) ₂ CoH % d.Th.	(COD) ₂ CoH % d.Th. +)		
H (VII)	103,4	0,29	120	0,91	71	106	1,1	12	36	57	45
Äthyl (I)	83,6	0,235	100	0,76	62	96	0,705	0	48,5	81	68
Äthyl ⁺⁺ (I)	4,7	0,013	30	0,23	884	5,5	0,04	0	2,7	79	68
n-Propyl (II)	70,2	0,197	80	0,607	54	115	0,63	6,5	28	61	45
n-Butyl (III)	69,6	0,195	75	0,57	46	160	0,665	13,6	7,8	23	12
i-Butyl (IV)	15,9	0,045	20	0,15	66	36	0,15	11	4,4	37	29
n-Octyl(V) ⁺⁺⁺	20,7	0,058	25	0,19	64	70	0,193	10,9	nicht in fester Form isoliert		
(Ac)(C ₈ H ₁₃)CoCH ₃ ⁺⁺⁺⁺	20,0	0,056	25	0,19	65	6	0,065		1,5		10

Tabelle 1: Darstellungsversuche

- ⁺ Einmal ist die Rohausbeute angegeben und einmal die Ausbeute nach dem Umkristallisieren.
- ⁺⁺ Dieser Versuch wurde ohne zusätzliches Lösungsmittel durchgeführt, die Mutterlauge soweit wie möglich im HV abdestilliert, Zusammensetzung laut GC-Analyse: 84,6 % COD-(1,5); 11,7 % COD-(1,3); 1,2 % C₈H₁₄; 0,2 % Bicycloocten; 0,1 % Bicyclo(3,3,0)octan.
- ⁺⁺⁺ Obwohl das Kobaltacetylacetonat reduziert war, gelang es mir auch nach zweimaliger Chromatographie über Aluminiumoxyd (Aktivitätsstufe 1,5 und 1) nicht, ein festes Produkt zu isolieren.
- ⁺⁺⁺⁺ Da sich die Verbindung auch bei -80°C in allen üblichen Lösungsmitteln fast beliebig gut löst, konnte ich die Verbindung nicht umkristallisieren.

(COD) ₂ CoR R =	Einwaage g	Benzol g	T ₁	T ₂	ΔT	MG	
						gef.	ber.
H	0,1597	35,997	4,180	4,100	0,080	283	276
Äthyl	0,8180	35,519	4,400	3,995	0,405	291	304
n-Propyl	0,3656	29,202	4,410	4,195	0,215	297	318
n-Butyl	0,3696	31,480	4,400	4,205	0,195	308	332
i-Butyl	0,3186	27,450	4,180	3,990	0,190	311	332

Tabelle 3: Molekulargewichtsbestimmungen

2.2 Identifizierungsversuche

Die Ergebnisse der Protonolysen, Hydrierungen und thermischen Zersetzungen, die für diese Komplexe allgemein durchgeführt wurden, sind in den Tabellen 4 bis 7 zusammengestellt. Die Arbeitsmethoden sind unter 1.3 beschrieben worden.

(COD) ₂ CoR	R =	H	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	Ac(C ₈ H ₁₃)CoCH ₃
Einwaage	g	1,4151	0,9312	0,7751	0,823	0,9991	0,3345
	mMol	5,13	3,06	2,44	2,48	3,00	1,15
Gasent- wicklung	Nccm	12	6	4	6	3,5	28
Ausbeute		8 %	6,5 %	2,5 %	7 %	1,5 %	90,5 %

Tabelle 4: Nachweis von RH bei der Protonolyse

(COD) ₂ CoR R =		H	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	Ac(C ₈ H ₁₃)CoCH ₃
Einwaage	g	0,7198	0,5948	0,8273	1,0817	2,3271	0,2297
	mMol	2,61	1,96	2,60	3,26	7,0	0,79
Destillat	g	1,1055	5,2019	2,7271	5,0514	4,7011	1,930
C ₈ H ₁₄	g	0,262	0,2341	0,276	0,337	0,730	0,0077
	mMol	2,38	2,13	2,50	3,06	6,65	0,07
COD-(1,5)	g	0,159	0,2029	0,220	0,248	0,495	0,00385
	mMol	1,47	1,88	2,04	2,3	4,58	0,035
(RO) ₂ Co	g	0,300	0,210	0,267	0,376	0,750	
	mMol	2	1,4	1,78	2,50	5,00	

Tabelle 5: Nachweis von Cycloocten, Cyclooctadien-(1,5) und Kobalt(II)äthylat bei der Protonolyse mit Äthanol

Co-Analyse des Kobalt(II)äthylats:

41,4 mg verbrauchen 35,2 ccm Komplexon III (Faktor 0,587)

gef.: 50,1 % Co Ber.: 50,8 % Co

(COD)₂CoR
R =

H (VII)	C ₂ H ₅ (I)	n-C ₃ H ₇ (II)	n-C ₄ H ₉ (III)	i-C ₄ H ₉ (IV)	n-C ₈ H ₁₇ (V)
------------	--------------------------------------	---	--	---	---

Zustand	Fest	Gelöst	Fest	Gelöst	Fest	Gelöst	Fest	Gelöst	Fest	Gelöst	Flüssig
Einwaage:											
g	0,5251	0,570	0,6324	0,6621	1,1562	0,5483	0,9532	1,1293	0,5263	0,7536	1,8125
mMol	1,9	2,07	2,08	2,18	3,64	1,72	2,87	3,4	1,58	2,27	4,67
Cyclohexan g		0,7443		0,6397		0,9905		1,5667		0,7473	
H ₂ -Aufnahme:											
Nccm	145	160	191	203	331	160	257	314	151	230	355
mMol	6,5	7,1	8,5	9,1	14,8	7,1	11,5	14	6,7	10,2	15,8
% d.Th.	97,7	98	92	92,5	91	92	89	92	93	94	75
Destillat: g	0,4066	1,1847	0,4423	1,1579	0,7826	0,9452	0,5983	1,511	0,3707	1,1421	0,7472
Cyclooctan:											
g	0,398	0,4305	0,435	0,5182	0,761	0,360	0,580	0,718	0,352	0,508	0,650
mMol	3,55	3,84	3,88	4,62	6,79	3,21	5,18	6,42	3,14	4,53	5,8
% d.Th.	95,5	96	96	97	96	97	94,6	97	97	99,9	71
Bicyclo(3.3.0)-octan:											
g	7,7	7	6,5	5,8	17,2	6,6	13,7	20,8	11,1	10,3	13
% d.Th.	1,85	1,6	1,45	1,1	2	1,7	2,2	2,8	3	2	1,4
Rückstand:											
gef. g	0,1117	0,1192	0,1677	0,1791	0,331	0,1631	0,2538	0,3272	0,1537	0,2119	---
ber. g	0,1133	0,1215	0,1227	0,1285	0,214	0,1013	0,1685	0,200	0,0933	0,1335	0,272
Abweichung	-1,6	-2,3	+45	+50,6	+117	+61,8	+85,3	+127,2	+60,4	+78,4	---

Tabelle 6: Ergebnisse der Hydrrierungsversuche in festem und gelöstem Zustand

"(COD) ₂ CoR"	Einwaage		Destillat Cycloocten ⁺⁺			T
R =	g	mMol	g	g	mMol	°C
C ₂ H ₅ bei 760Torr	1,4426	4,75	0,5103	0,472	4,29	70
C ₂ H ₅ bei 10 ⁻⁴ Torr	1,0752	3,54	0,3771	0,348	3,16	60
C ₂ H ₅ +6,0798 g To- luol +++	0,7621	2,5	6,4423	0,362	3,29	110
C ₂ H ₅ +28,107 g +++ COD=(1,5)	1,0973	3,61	28,509 ⁺	0,598	5,43	110
C ₃ H ₇ bei 10 ⁻² Torr	0,9317	2,93	0,3526	0,330	3,0	60
n-C ₄ H ₉ bei 10 ⁻² Torr	0,9288	2,79	0,3683	0,282	2,56	60
i-C ₄ H ₉ bei 10 ⁻² Torr	0,4414	1,33	0,1610	0,133	1,22	60
n-C ₈ H ₁₇ " 10 ⁻² Torr	0,9581	2,47	0,1835	0,122	1,11	--
H bei 10 ⁻² Torr	0,8314	3,1	0,3401	0,265	2,41	50

Tabelle 7: Thermische Zersetzungen

- + Die Zusammensetzung des Destillats ist laut GC-Analyse folgende: 83,4 % COD-(1,5), 1 % COD-(1,4), 1,3 % COD-(1,3), 2,1 % Cycloocten, 1,3601 g Rückstand.
- ++ Die GC-Analyse (Kapillarsäule) wies ungefähr 10 % Bicyclo-(4,2,0)-octadien-(2,4) aus, das in einer gepackten Säule mit Cycloocten zusammenfällt.
- +++ Bei Normaldruck.

3. Verschiedene Versuche mit "(COD)₂CoC₂H₅" (I)

3.1 Umsetzung mit Acetylaceton

2,6235 g = 8,63 mMol I wurden bei -80°C mit 12 ccm Acetylaceton versetzt und die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Farbe der Lösung schlug bei -10°C von braun nach violett um. Die Destillation bei 10⁻² Torr lieferte 1,8963 g Kondensat, dessen Zusammensetzung laut GC-Analyse folgende war: 514 mg = 4,67 mMol = 28 % Cycloocten, 72 mg = 0,67 mMol = 3,8 % Cyclooctadien-(1,5). Der violette feuchte Rückstand wurde in 20 ccm Pentan suspendiert, auf einer G₄-Fritte gesammelt, mit 2 x 25 ccm Pentan ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,951 g = 7,6 mMol

$\text{Co}(\text{Ac})_2$. Das Filtrat wurde bei Raumtemperatur unter 10^{-2} Torr bis auf 1,0124 g eingengt und dann gaschromatographisch analysiert. Es enthielt 740 mg = 3,39 mmol = 73 % Cyclooctenylcycloocten und zwar überwiegend 4'-Cycloocten-1-yl-4-cycloocten (83 %), das auf folgende Weise identifiziert wurde: Das Massenspektrum lieferte den Molekülpeak $m/e = 218$ und als Hauptbruchstück $m/e = 109$. Das IR-Spektrum stimmt mit dem einer Vergleichsprobe überein. Das ^1H -NMR-Spektrum wies folgende Signale auf: bei 4,42 τ 4 olefinische Protonen, bei 7,90 τ 8 Protonen von CH_2 -Gruppen in Allylstellung, bei 8,47 τ 14 weitere aliphatische Protonen. Das Isomere ngemisch hat einen Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,4393$ (Lit.: $n_D^{20} = 1,4295$ für 4'-Cycloocten-1-yl-4-cycloocten).⁴³⁾

3.2 Umsetzung mit Essigsäure

1,0984 g = 3,61 mmol I wurden mit 5 ccm absoluter Essigsäure wie unter 3.1 beschrieben umgesetzt. Das Kondensat wurde zur Entfernung der Essigsäure mit wässriger Natriumbicarbonatlösung behandelt, und 0,3212 g farblose Flüssigkeit ließen sich durch Extrahieren der wässrigen Phase mit Äther zurückgewinnen. Zusammensetzung laut GC-Analyse: 47,4 mg = 0,44 mmol = 13,9 % COD-(1,3), 62 mg = 0,57 mmol = 19,4 % COD-(1,5), 211 mg = 1,91 mmol = 65,8 % Cycloocten. Aus dem Rückstand gewann ich nach Auswaschen mit Pentan ca. 100 mg Flüssigkeit, die laut GC-Analyse zu 99 % aus Cyclooctenylcycloocten bestand (ca. 0,45 mmol). Der getrocknete Rückstand wog 0,5266 g = 2,97 mmol / 82,2 % Kobalt(II)acetat.

4. Oxydationsversuche

4.1 Oxydation von $(\text{COD})_2\text{CoC}_2\text{H}_5$ (I)

4,6012 g = 15,1 mmol I wurden in einem 100 ccm Dreihalskolben mit 50 ccm Äther versetzt. Nach Abkühlen auf -80°C und scharfem Eva-

kuieren auf 10^{-2} Torr wurde das Vakuum mit Sauerstoff aufgehoben. Unter Entfärbung der anfangs braunen Lösung scheidet sich ein grauer Niederschlag aus. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches wurde das entstandene Pulver auf einer G_3 -Fritte isoliert, mit 2×20 ccm Pentan gewaschen und dann getrocknet. Ausbeute: 1,9478 g. Kobaltanalyse: 83,2 mg verbrauchten 44,0 ccm Komplexon III entsprechend 31,5 % Co. Die Mutterlauge, die vorsichtig bei Normaldruck auf 1,3015 g eingeeengt worden war, zeigte laut GC-Analyse folgende Zusammensetzung: 24,7 mg = 0,02 mMol = 1,9 % Cycloocten, 167 mg = 1,54 mMol = 12,8 % COD-(1,3), 1,110 g = 10,3 mMol = 84,6 % COD-(1,5).

1,4923 g des Pulvers wurden mit 5 ccm Acetylaceton behandelt. Dabei erhielt man 1,6882 g eines Gemisches von $Co(Ac)_2$ und $Co(Ac)_3$ aus dem ca. 500 mg $Co(Ac)_3$ mit Benzol extrahiert werden konnten (Kobalt(II)acetylacetonat ist in Benzol praktisch unlöslich). In der flüssigen Phase befanden sich 4,7 % COD-(1,5) und 10,4 % höhersiedende Kohlenwasserstoffe; Äthanol war jedoch nicht nachzuweisen.

4.2 Oxydation von $(COD)_2CoH$ (VII)

14,3 g = 51,8 mMol VII wurden wie unter 4.1 beschrieben aber statt mit Sauerstoff mit Luft umgesetzt. Es wurden 8 g = 47,5 mMol eines Pulvers isoliert, dessen Co-Gehalt einer Verbindung der Bruttozusammensetzung $C_8H_{13}CoO$ entsprach, 62,7 mg benötigten 34,0 ccm Komplexon III (0,01 m), Faktor = 0,586; gef. 31,8 % Co, ber. 31,7 % Co.

Das graue Pulver wurde mit 20 ccm 5n-Salzsäure unter Rühren zersetzt. Die wässrige Phase wurde 5 x mit 20 ccm Äther extrahiert und bei Raumtemperatur auf 4,5 g eingeeengt. Bei 10^{-2} Torr wurden 3,1 g farblose Flüssigkeit abdestilliert. Laut GC-Analyse besteht

das Destillat aus: 9 mg = 0,08 mMol = 0,3 % Cyclooctan, 717 mg = 6,52 mMol = 23,2 % Cycloocten, 691 mg = 6,39 mMol = 22,3 % COD-(1,3), 55 mg = 0,51 mMol = 1,8 % COD-(1,4), 1,665 g = 15,41 mMol = 52,4 % COD-(1,5). Der braune Rückstand wurde bei 10^{-4} Torr und 30-40°C abdestilliert und 1,05 g braun gefärbte Flüssigkeit erhalten. Sie besteht laut GC-, IR- und MS-Analyse zu etwa 90 % (4,35 mMol) aus Cyclooctenylcyclooctenen. Die restlichen 10 % sind vermutlich Cyclooctenole und Cyclooctadienone.

5. Anlagerung von Olefinen an $(\text{COD})_2\text{CoH}$ (VII)

5.1 Einfache Olefine

Die Umsetzungen wurden bei Raumtemperatur und Normaldruck in 5 cm Pentan in einem mit magnetischem Rührer versehenen Gefäß durchgeführt. Die Olefine wurden einer graduierten Gasburette entnommen und die Differenz zwischen Versuch und Blindversuch gemessen. Nach der Olefinaufnahme wurde das Reaktionsgut bei -80°C zur Kristallisation gebracht, der Niederschlag abfiltriert, getrocknet und umkristallisiert. In Tabelle 8 und 9 sind die Ergebnisse und die entsprechenden Co-Analysen zusammengestellt.

Olefin	Einwaage (COD) ₂ CoH g	Nccm	Olefin aufgenommen mmol	% d.Th.	(COD) ₂ CoR g	Ausbeute mmol	umkristallisiert % d.Th.
Äthylen	1,0546	82	3,66	96	0,7082	2,33	60,9
Propylen	1,9241	155	6,9	99	1,2418	3,91	56
t-Buten-2	1,5341	118	5,26	94	0,6138	1,85	33,3

Tabelle 8: Anlagerung von Olefinen an das Hydrid

R =	Einwaage (COD) ₂ CoR mg	Komplexonverbrauch ccm	Faktor	% gef.	Kobalt % ber.
Äthyl I	72,6	24,1	0,587	19,4	19,4
Propyl II	97,2	30,7	0,587	18,5	18,5
Butyl III	62,4	19,3	0,587	17,8	17,7

Tabelle 9: Kobaltanalysen der dargestellten (COD)₂CoR-Verbindungen

5.2 Erfolgreiche Anlagerungsversuche

5.2.1 Styrol

0,5321 g = 1,92 mMol VII wurden in 4,7282 g Styrol gelöst und drei Tage gerührt. Nach Abdestillieren der flüchtigen Anteile (4,2179 g) wurde der viskose Rückstand mit 5 ccm Pentan verdünnt und bei -80°C kristallisiert. Es konnten 0,2626 g isoliert werden. Laut Co-Analyse (77,2 mg der Verbindung verbrauchten 28,1 ccm Komplexon III, gef. 21,2 % Co, ber. 21,3 % Co) handelt es sich um das Ausgangsprodukt VII.

5.2.2 Butin-(2)

In 30 ccm Pentan wurden 2,8 g = 10 mMol VII gelöst und 12 ccm Butin-(2) zugetropft. Allmählich färbte sich die Lösung unter Ausscheidung eines flockigen Niederschlages rot. Das Reaktionsgemisch ließ sich nur sehr langsam über eine G_3 -Fritte filtrieren. Das Filtrat wurde eingeeengt und der Rückstand bei 10^{-2} Torr destilliert. Zusammensetzung des Destillats: 274 mg = 2,5 mMol Cycloocten, 275 mg = 2,54 mMol COD-(1,3), 310 mg = 2,87 mMol COD-(1,5). Da der Rückstand nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurde er nicht weiter untersucht.

5.2.3 Acrylnitril

3,94 g = 1,43 mMol VII wurden in 20 ccm Pentan mit 5 ccm = 7,55 mMol Acrylnitril bei -80°C umgesetzt. Erst bei ca. -20°C beginnt die Reaktion spontan mit merklicher Wärmetönung. Es bildete sich ein grau-beigefarbener Niederschlag und die Lösung entfärbte sich vollkommen. Der Niederschlag wurde auf einer G_3 -Fritte gesammelt und bei 10^{-2} Torr zwei Stunden getrocknet. Ausbeute: 4,7 g eines völlig unlöslichen Produktes. IR-Spektrum: CN-Bande bei 2225 und 2180 cm^{-1} .

In der Mutterlauge konnten 1,2 g = 1,1 mMol COD-(1,5) neben Spuren COD-(1,3) und Cycloocten nachgewiesen werden.

5.3 Umsetzung mit Diazomethan

Durch Einwirkung von 40 %iger Kalilauge auf N-Nitroso-N-methylharnstoff wurde eine Pentanlösung von Diazomethan hergestellt ⁴¹⁾. 4,5 g = 16,3 mMol VII wurden in 50 ccm Pentan bei -80°C mit 1,8 mMol Diazomethan umgesetzt. Die Reaktion verläuft unter stürmischer Gasentwicklung. Die Lösung wurde auf 20 ccm eingengt. Ein definiertes Produkt konnte nicht isoliert werden.

6. Umsetzungen mit CO

6.1 Darstellung von Cyclooctadien-cyclooctenylkobaltmonocarbonyl (IX)

Unter Rühren und Luftausschluß wurden 4,6 g = 15 mMol I in 50 ccm Äther gelöst. Bei -80°C wurde evakuiert und dann das Vakuum ohne Rühren mit CO aufgehoben. Die Kohlenoxydabsorption setzte sofort mit Beginn des Rührens ein. In zwei Stunden wurden $328 \text{ Nccm} = 14,6 \text{ mMol CO}$ aufgenommen. Gleichzeitig schlug die Farbe der Lösung von braun nach orange um, und es schied sich ein orangefarbener Niederschlag aus. Gelöstes Kohlenoxyd saugte man bei -80°C ab und belüftete mit Argon. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur löste sich die Verbindung bis auf wenig grauweiße Flocken auf. Es wurde über eine G_4 -Fritte filtriert, und das klare, orangefarbene Filtrat blieb drei Stunden bei -80°C stehen, dabei fiel das Produkt in derben orange Nadeln aus, die bei -80°C auf einer G_3 -Fritte gesammelt wurden. Nach dem Umkristallisieren aus Pentan wurden 3,2 g = 10,5 mMol Cycloocta-

dien-cyclooctenylkobaltmonocarbonyl = 70 % d.Th. erhalten.

Co-Analyse: 72,3 mg verbrauchten 24,1 ccm Komplexon III (0,01 m) (Faktor = 0,587), gef. 19,5 % Co, ber. für $(C_8H_{12})(C_8H_{13})Co(CO)$ 19,4 % Co.

6.1.1 Hydrierungsversuche ohne Zusatz von Raney-Nickel

615,0 mg = 2,02 mmol IX wurden in 672,2 mg Cyclohexan gelöst und mit Wasserstoff geschüttelt. Die H_2 -Aufnahme betrug 120 ccm = 5,35 mmol = 76 % d.Th. Alle flüchtigen Bestandteile wurden bei 10^{-2} Torr destilliert und das Destillat (896,6 mg) analysiert.

6.1.2 Hydrierungsversuche mit Zusatz von Raney-Nickel

744,0 mg = 2,44 mmol IX wurden in 780,3 mg Cyclohexan gelöst und in Gegenwart von 81 mg Raney-Nickel mit Wasserstoff geschüttelt. Die H_2 -Aufnahme betrug 130 ccm = 5,8 mmol = 47,5 % d.Th. Bei 10^{-2} Torr wurden 736,8 mg Destillat erhalten. Laut GC-Analyse hatten die Destillate von 6.1.1 und 6.1.2 in % d.Th. folgende Zusammensetzung:

	Cyclooctan	Cycloocten	COD-(1,3)	COD-(1,4)	COD-(1,5)
6.1.1	31,5	14,5	---	---	---
6.1.2	4,7	29	14	1,3	10

6.2 Darstellung von Cyclooctenylkobalttricarbonyl (X)

6.2.1 Aus "Bis(cyclooctadien)kobaltäthyl"(I) in Lösung

Wie in 6.1 beschrieben wurden 5,4 g = 17,8 mmol I in 50 ccm Äther gelöst und bei $-40^{\circ}C$ mit Kohlenoxyd umgesetzt. In drei Stunden wurden 1110 Nccm = 49,6 mmol = 93 % d.Th. Kohlenoxyd auf-

genommen. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur fand keine weitere Absorption statt. Die anfangs braun gefärbte Lösung wurde während der Reaktion rot. Ein gelber, bei -40°C sich ausscheidender Niederschlag löste sich bei -15°C bis auf kleine Mengen einer grauweißen Suspension wieder auf. Nach zweifachem Filtrieren über eine G_4 -Fritte wurde das klare rote Filtrat auf 10 ccm eingengt. Bei -80°C fielen nach Anreiben Kriställchen aus. Nach Umkristallisieren aus Pentan ließen sich 2,5 g = 10 mmol = 56 % d.Th. Cyclooctenylkobalttricarbonyl gewinnen. 84,1 mg der Verbindung verbrauchten 33,6 ccm Komplexon III (0,01 m, Faktor = 0,586), gef. 23,4 % Co, ber. für $(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{Co}(\text{CO})_3$ 23,4 %.

6.2.2 Aus "Bis(cyclooctadien)kobaltpropyl"(II) in festem Zustand

1,1713 g = 3,7 mmol II wurden in einem ca. 50 ccm fassenden Gefäß vorgelegt. Die Kohlenoxydaufnahme betrug bei -20°C nach 12 Stunden 228 Nccm = 10,2 mmol = 100 % d.Th. Alle flüchtigen Anteile wurden bei Raumtemperatur und 10^{-2} Torr abdestilliert. Zusammensetzung des Destillats 275,6 mg) laut GC-Analyse: 5,2 % Cycloocten, 3,3 % COD-(1,3), 0,4 % COD-(1,4) und 91 % COD-(1,5) = 250 mg = 2,32 mmol. Der Rückstand (895 mg) wurde in Pentan gelöst, von unlöslichen Anteilen befreit und zur Kristallisation gebracht.

Ausbeute: 407 mg = 1,63 mmol X = 44 % d.Th.

6.2.3 Aus "Bis(cyclooctadien)kobalthydrid"(VII)

Wie unter 6.2.2 beschrieben wurden 2,127 g = 7,7 mmol VII mit CO behandelt. Nach Aufnahme von 486 Nccm = 21,7 mmol CO wurde aufgearbeitet.

Ausbeute 897,2 mg = 3,58 mmol X = 46,5 % d.Th.

6.2.4 Eintopfverfahren

50,4 g = 0,142 mmol $\text{Co}(\text{Ac})_3$ wurden in 500 ccm Pentan suspendiert und wie in 2.1 beschrieben mit 60 ccm Aluminiumtriäthyl in Gegenwart von 75 ccm COD-(1,5) reduziert. Anschließend wurde das Reaktionsgut auf -80°C abgekühlt und Kohlenoxyd eingeleitet. Die Aufnahme betrug nach 2 Stunden 3,2 Nl = 0,143 Mol. Die gebildeten orangefarbenen Kristalle wurden abfiltriert und in 300 ccm Pentan aufgenommen. Bei -20°C wurde weiteres Kohlenoxyd absorbiert (4,5 Nl = 2 Mol). Die Aufarbeitung gemäß 6.2.2. brachte 12,4 g = 0,05 Mol $\text{X} = 35\%$ d.Th., Schmelzpunkt -9 bis -10°C , Dichte ca. 1,1, Co-Analyse: 171,0 mg verbrauchten 68,5 ccm Komplexon III (0,01 m), Faktor = 0,586, gef. 23,5 % Co, ber. 23,4 % Co.

IR- und ^1H -NMR-Spektren sind im allgemeinen Teil angegeben.

6.2.5 Aus Tetracarbonylkobalthydrid

Wie in der Literatur ⁴³⁾ beschrieben, wurden 3 g = 8,6 mmol Dikobaltoctacarbonyl mit 20 ccm abs. Pyridin und danach mit 100 ccm 10 n Schwefelsäure umgesetzt. Das gasförmige Hydrid wurde bei -80°C in einer mit 10 ccm COD-(1,5) und 10 ccm Pentan gefüllten Falle aufgefangen. Die Lösung färbte sich gelblich. Anschließend wurde das Kohlenoxyd durch Argon verdrängt und das Gemisch sehr langsam auf -20°C erwärmt. Dabei färbte sich die Lösung orange. Nach mehreren Stunden wurde das Gemisch auf Raumtemperatur gebracht, dabei fiel ein orangefarbener Niederschlag aus. Laut IR-Spektrum handelt es sich um $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Das Filtrat wurde gaschromatographisch untersucht, es bestand aus: 0,4 % Bicycloocten, 6,6 % Cycloocten, 4,4 % COD-(1,3) und 0,2 % COD-(1,4).

6.3 Umsetzung von Cyclooctenylkobalttricarboxyl (X) mit Triphenylphosphin

In einem mit KPG-Rührer und Tropftrichter ausgerüsteten 100 ccm Dreihalskolben wurden 5,2 g = 20,8 mMol X in 20 ccm Äther gelöst und bei 20°C mit einer Lösung von 5,7 g = 21,8 mMol Triphenylphosphin in 40 ccm Äther tropfenweise versetzt. Unter Aufschäumen entweichen 435 Nccm = 19,4 mMol CO, und es bildete sich ein orangefarbener Niederschlag. Das Produkt wurde auf einer G₃-Fritte gesammelt, mit 2 x 50 ccm Pentan gewaschen und schließlich bei 10⁻³ Torr getrocknet. Es konnten 7 g = 14,4 mMol = 69 % d.Th. Cyclooctenyltriphenylphosphin-kobaltdicarbonyl (XI) isoliert werden.

Co-Analyse: 151,7 mg XI verbrauchten 31,1 ccm Komplexon III (0,01 M), Faktor = 0,587, gef. 12,03 % Co, ber. 12,1 %Co.

Molekulargewicht: 235 mg XI in 28,826 mg Benzol, Δt 0,09 °C, MG gef. 462, ber. 486, Abweichung 5 %.

IR-Spektrum: CO-Banden bei 1975 und 1922 cm⁻¹.

7. Darstellung von Tris(triphenylphosphin)cyclooctenylkobalt (XI)

In einem 100 ccm Kölbchen wurden 1,989 g = 6,55 mMol I in 20 ccm Äther gelöst. Bei -80°C wurde eine Lösung von 5,145 g = 19,6 mMol Triphenylphosphin zugetropft. Anschließend wurde das Gemisch langsam auf Raumtemperatur gebracht. Bei -30°C begann die Reaktion unter Ausscheidung von feinen violetten Kriställchen. Der Niederschlag wurde auf einer G₃-Fritte abfiltriert, mit 50 ccm Äther gewaschen und bei 10⁻² Torr 4 Stunden getrocknet. Ausbeute 2,96 g = 3,06 mMol XI. Die Aufarbeitung der Mutterlauge lieferte weitere 510 mg (0,05 mMol). Gesamtausbeute:

46,5 % d.Th. Durch GC-Analyse konnten in der Mutterlauge 475 mg = 4,3 mMol = 66 % d.Th. COD-(1.5) nachgewiesen werden. Co-Analyse: 329,4 mg XI verbrauchten 33,15 ccm Komplexon III (0,01 m), Faktor = 0,587, gef. 6,15 % Co, ber. 6,05 % Co.

IR-Spektrum: Eine für Triphenylphosphin typische Bande bei 1125 cm^{-1} .

8. Thermolyse und Protonolyse von VIII, IX und XI

Einwaagen und Ergebnisse der thermischen Zersetzungs- und der Protonolyse-Versuche mit Acetylaceton mit den Komplexen VIII, IX und XI sind in den Tabellen 10 und 11 angegeben.

	$(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{Co}(\text{CO})$ (VIII)		$(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{Co}(\text{CO})_3$ (IX)		$(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{Co}(\text{TPP})_3$ (XI)	
	g	mMol	g	mMol	g	mMol
Einwaage	3,3111	10,8	2,0383	8,15	1,4770	1,51
Erhalten:						
C_8H_{14}	0,441	4	0,514	4,68	0,112	1
COD-(1,3)	0,387	3,58	0,258	2,39	---	---
COD-(1,5)	0,162	1,5	0,0096	0,09	---	---
C_{16}^+	0,240	1,1	---	---	---	---
Ligand ⁺⁺ (205 Nccm)	8,3		(440 Nccm)	19,7	0,982	3,75
$\text{Co}(\text{Ac})_2$	1,940	7,55	1,5638	6,2	0,409	1,59

Tabelle 10: Einwirkung von Acetylaceton auf Kobaltkomplexe mit verschiedenen Liganden.

+ C_{16} = Cyclooctenylcycloocten

++ Je nach Komplex Nccm CO oder g Triphenylphosphin

	$(C_8H_{12})(C_8H_{13})Co(CO)$ (VIII)		$(C_8H_{13})Co(CO)_3$ (IX)		$(C_8H_{13})Co(TPP)_3$ (XI)	
	g	mmol	g	mmol	g	mmol
Einwaage	0,9128	3	0,4796	1,91	2,0243	2,1
Destillat	0,4662		0,1137		0,3435	
Erhalten:						
Cycloocten	0,157	1,44	0,0549	0,49	0,185	1,65
COD-(1,3)	0,108	1,0	0,0472	0,436	0,0443	0,41
COD-(1,5)	0,203	1,88	0,0125	0,12	0,0054	0,05
Bicyclo- (4,2,0)-octa- dien-(2,4)	0,0065	0,06	---	---	Spur	
Benzol	---	---	---	---	0,1082	1,32
Ligand ⁺	(40 Nccm)	1,78	(117 Nccm)	5,2	0,3907	2,47

Tabelle 11: Thermische Zersetzung von Kobaltkomplexen mit verschiedenen Liganden, VIII wurde bei 30°C, IX bei 25°C und XI bei 80°C zersetzt

+ Je nach Komplex Nccm CO oder g Triphenylphosphin

9. Thermolyse von I und VII in Gegenwart von Triphenylphosphin

Ein Gemisch von I bzw. VII mit überschüssigem Triphenylphosphin wurde bei ca. 80°C zusammengeschmolzen. Nach einer halben Stunde wurde die Schmelze bei 10⁻² Torr bis auf 120°C erhitzt. Die entstandene Flüssigkeit wurde in einer auf -190°C gekühlten Falle aufgefangen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

(COD) ₂ CoR		Einwaage		Destil- lat	Zusammensetzung des Destillats			
		Komplex	TPP		C ₆ H ₆	C ₈ H ₁₄	COD-(1,3)	COD-(1,5)
C ₂ H ₅	g	1,1115	5,3294	0,8943	0,275	0,3695	0,202	0,0223
	mMol	3,67	20,4		3,54	3,35	1,87	0,21
H	g	1,1095	4,7958	0,877	0,1685	0,350	0,284	0,0325
	mMol	4	18,3		2,2	3,18	2,63	0,3

Tabelle 12: Thermolyse von (COD)₂CoR in Gegenwart von Triphenylphosphin

In beiden Destillaten konnten geringere Menge von Cyclooctan, Bicycloocten, Cyclooctatrien-(1,3,5) und Biscyclo(4,2,0)octadien-(2,4) nachgewiesen werden.

10. Hydrierungs- und Deuterierungsversuche

Die Versuche wurden wie in 1.3.4 beschrieben durchgeführt. Die Zusammensetzung der Gasphase konnte wegen des kleinen Volumens nicht immer genau bestimmt werden. Aus den Massenspektren wurde eine angenäherte Zusammensetzung ermittelt. Äthylen wurde am Austritt der gaschromatographischen Säule ausgefroren und die Deuteriumverteilung massenspektrometrisch bestimmt. Die Zusammensetzung der Destillate wurde wie üblich durch GC-Analysen ermittelt. Um eine Überlagerung der MS-Spektren von D_n-Cyclooctan durch D_{n+2}-Cycloocten bzw. D_{n+2}-Biscyclo(3.3.0)octan zu vermeiden, wurden die Destillate in einer Kombinationsapparatur von GC- und MS-Analyse untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tabellen 13 bis 16 zusammengestellt. (Bei den Vers. 1 u. 4 der Tab. 16 wurden durch zahlreiche Messungen (100) genauere Werte ermittelt. Bei den Vers. 2 und 3 der Tab. 16 wurden die Werte durch Vergleich mit Eichspektren ermittelt.)

Ver- such Nr.	Olefin	Einwaage		(COD) CoH ₂		Olefin		H ₂ -Aufnahme		Destil- lat g	Ausbeute % d.Th.	
		g	mmol	g	mmol	g	mmol	Nccm	mmol		Cyclo- octan	Bicy- clo- octan
1	COD-(1,5)	1,1207	4,08	10,7133	99	4800	214	98,5	11,3617	93	6	93
2	COD-(1,3)	1,0177	3,68	6,7592	62,5	3100	138,5	98,5	7,5772	99		99
3	Styrol	0,7767	2,81	8,8553	85	2000	89,5	92,5	9,014	92,5	1,8	82,5
4	Äthylen	0,4105	1,48	(90 cem)	5,05	135	6,03	99	1,7598	93	2,7	48,8
5	---	1,5481	5,6	---	---	115	5,15	31,5	0,2331	47	11,5	
6	COD-(1,5)	0,216 ⁺	3,66	2,2172	20,6	700	31,4	78	2,2095	55	34,1	

Tabelle 13: Katalytische Hydrierungen mit"(COD)₂CoH"und mit metallischem Kobalt

Versuch 1 dauerte nur 4 Stunden

Bei Vers.4 wurden,außer Co, 43,2 mg Rückstand gefunden entsprechend 1,9 mmol Äthylen

Versuch 5 wurde vorzeitig abgebrochen

In Versuch 6, der nach 12 Stunden unterbrochen wurde, wurde im Vergleich mit Versuch 1 die katalytische Wirksamkeit des entstandenen metallischen Kobalts untersucht

+ Die Einwaage bezieht sich in diesem Versuch auf eingesetztes Kobalt

Versuch Nr.	1	2	3	4
Bedingungen	fest	gelöst	+COD-(1,5)	+ 25% C ₂ H ₄ + 75% D ₂
Einwaage g	0,8299	0,9530	0,7797	2,057
mMol	2,73	3,13	2,56	6,75
Cyclohexan g		0,7201		
COD-(1,5) g			1,6457	
mMol			15,25	
D ₂ -Aufnahme				
Nccm	261	307	920	360 ⁺
mMol	11,6	13,7	41	16,1
% d.Th.	94,5	97	99	
Gasphase nach Deuterierung: ++				
D ₂	64	64		57
HD	30	29		34
H ₂	6	7		9
Äthan % d.Th.	5-10	18	67	80 ⁺⁺⁺
Butan % d.Th.	Spur	Spur	4,6	5
Destillat: g	0,6602	1,4025	2,2573	0,8449
Cyclooctan				
% d.Th.	97	93,5	97,1	39,9
Cycloocten				
% d.Th.	Spur	Spur	Spur	56,8
Bicyclo(3,3,0)- octan % d.Th.	2,4	2	2	1

Tabelle 14: Deuterierungsversuche mit (COD)₂C₆C₂H₅

+ die gesamte Gasaufnahme betrug 480 Nccm

++ Normierte Zusammensetzung des Gemisches D₂, HD und H₂ nach der Deuterierung.

+++ aus der "Äthylgruppe" und dem zugesetzten Äthylen

Zahl der D-Atome/Äthan	Versuche gemäß Tab. 14				Ber. statistische Verteilung	
	1	2	3	4	C_2H_5D	$C_2H_4D_2$
D ₀		2	15	0	33,49	8,77
D ₁		22	15	18	40,19	26,32
D ₂		37	33	40	20,09	32,90
D ₃		17	16	17	5,36	21,94
D ₄		12	12	14	0,80	8,23
D ₅		7	7	8	0,06	1,65
D ₆		3	2	3	---	0,14

Tabelle 15: Deuteriumverteilung in Äthan und berechnete statistische Verteilung in C_2H_5D und $C_2H_4D_2$

Zahl der D-Atome/Cyclo- octan	Versuche gemäß Tab. 14				Ber. statistische Verteilung	
	1	2	3	4	$C_8H_{13}D_3$	$C_8H_{12}D_4$
D ₀	8,8	7	4	2	3,61	1,00
D ₁	17,5	15	11	7,8	13,32	5,35
D ₂	20,5	19	18	17,2	23,05	13,36
D ₃	19,3	18	19	22,7	24,82	20,79
D ₄	11,7	15	16	20,2	18,62	22,52
D ₅	8,5	11	12	13,7	10,31	18,02
D ₆	5,6	7	8	7,9	4,36	11,01
D ₇	3,5	4	5	4,2	1,44	5,24
D ₈	2,1	3	3	2,2	0,37	1,97
D ₉	1,2	1	2	1,1	0,08	0,58
D ₁₀	0,7	1	1	0,5	0,01	0,14
D ₁₁	0,4	-	1	0,4	--	0,02
D ₁₂	0,2	-	-	-	--	--

Tabelle 16: Deuteriumverteilung in Cyclooctan und berechnete statistische Verteilung in $C_8H_{13}D_3$ und $C_8H_{12}D_4$

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1. G. WILKE, Angew. Chem. 69, 397 (1957)
2. K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL und H. MARTIN
Angew. Chem. 67, 541 (1955)
3. B. BOGDANOVIC, M. KRÖNER und G. WILKE
Ann. Chem. 699, 1 (1966)
4. G. WILKE, E.W. MÜLLER und M. KRÖNER
Angew. Chem. 73, 33 (1961)
5. G. WILKE und P. HEIMBACH, Angew. Chem. 75, 10 (1963)
6. G. WILKE, Angew. Chem. 72, 581 (1960)
7. U. BIRKENSTOCK, Dissertation Aachen, 1966
8. G. HERRMANN, Dissertation, Aachen, 1964
G. HERRMANN und G. WILKE, Angew. Chem. 78, 590 (1966)
9. G. WILKE und B. BOGDANOVIC, Angew. Chem. 73, 756 (1961)
10. W. KEIM, Dissertation Aachen, 1963
11. G. WILKE und H. SCHOTT, Angew. Chem. 78, 592 (1966)
12. H. BÖNNEMANN, Dissertation Aachen, 1967
13. G. WILKE und al., Angew. Chem. 78, 157 (1966)
14. H. DIERKS und H. DIETRICH, Z.Kristallogr. 122, 1 (1965)
15. P. MISBACH, Private Mitteilung
16. O.S. MILLS und E.F. PAULUS, Chem. Comm. 1966, 738
17. H. SCHOTT und G. WILKE, Angew. Chem. Im Druck
18. G. WILKINSON, J. Am.Chem.Soc. 74, 6148 (1952)
19. E.O. FISCHER, Z. für Naturf. 8b, 1 (1953)

20. S. KATZ, J. WEIHER und A.F. VOIGT
U.S.-Atom Energy Commission-I.S.C. 1096 (1958)
21. R.F. HECK und D.S. BRESLOW, J.Am.Chem.Soc. 83, 4023 (1961)
22. R.F. HECK, J.Am.Chem.Soc. 85, 3116 (1963)
23. S. HUSEBYE, H. JONASSEN und D.W. MOURO
Acta chim. Scand. 18, 1581 (1964)
24. R.F. HECK, Adv. in Organomet. Chem. 4, 243 (1966)
25. R.F. HECK und D.S. BRESLOW, J.Am.Chem.Soc. 82, 750 (1960)
26. R.F. HECK und D.S. BRESLOW, J.Am.Chem.Soc. 84, 2499 (1962)
27. G. NATTA, U. GIANNINI, P. PINO und A.CASSATTA
Chim. e Ind. (Milano) 47, 524 (1965)
28. W.F. EDGELL und R. SUMMIT
J.Am.Chem.Soc. 83, 1772 (1961)
29. H. STAMMREICH und al., J.Chem.Phys. 32, 1485 (1960)
30. Th. KRÜCK, Angew. Chem. 79, 27 (1967)
31. G.N. SCHRAUZER, Chem. Ber. 94, 642 (1961)
32. J. CHATT und H.R. WATSON, J.Chem.Soc. 1961, 1191
33. A. NAKAMURA und N. HAGIHARA ,
Nippon Kagaku Zasshi 82, 1392 (1964)
34. J. CHATT und J.M. DAVIDSON, J.Chem.Soc. 1965, 843
35. E.O.BISHOP, J.L.DOWN, P.R.EMTAGE, R.E.RICHARDS und
G. WILKINSON, J. Chem. Soc. 1959, 2484
36. W. HIEBER. Die Chemie 55, 25 (1942)
37. J.A. COTTON, J.Am.Chem.Soc. 80, 4425 (1958)
38. A. SACCO und M. ROSSI, Chem. Comm. 1967, 316

39. A.V. GOETZ und M.J. ORCHIN, J.Am.Chem.Soc. 83, 4909 (1961)
40. R.F. HECK, J.Am.Chem-Soc. 85, 3116 (1963)
41. HOUBEN-WEYL, 4. Auflage, Band I/2, Seite 321
42. Th. MOELLER, Inorganic Syntheses, Vol.5, Seite 188 (1957)
43. I. SEREE de ROCH und J.C. BALACEANU,
Bull.Soc.Chim. France 1964, 1393
44. Th. MOELLER, Inorganic Syntheses, Vol. 5, Seite 192 (1957)
45. F. ARNDT und J. AMENDE, Angew. Chemie 43, 444 (1930)

Lebenslauf

Ich wurde am 4.11.1938 in Rueil-Malmaison, Frankreich, als Sohn des Diplomaten Dr. Jean Grard und seiner Ehefrau Raymonde, geb. Herwegh, geboren. Von 1943 - 1955 besuchte ich die Schule und habe im Juni 1954 und September 1955 mein Abitur in Paris abgelegt. Von 1955 - 1957 habe ich mich während 4 Semestern für den Wettbewerb zu der sogenannten Chemie-Hochschule (Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon) vorbereitet. Von 1957 - 1960 war ich gleichzeitig an der Wissenschaftlichen Universität und an der Chemie-Hochschule in Lyon eingeschrieben. Im Juli 1960 habe ich den Grad des "Licencié-ès Sciences" und des Diplom-Chemikers erworben. Seit September 1960 bin ich bei der Firma Rhone-Poulenc als Forschungsschemiker beschäftigt. Vom 1. September 1965 an arbeite ich als Stipendiat der Firma Rhone-Poulenc am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, unter der Leitung von Herrn Professor Dr. G. Wilke an der Anfertigung der vorliegenden Arbeit.

